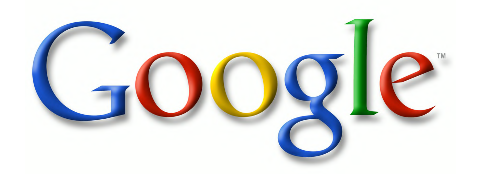



UC-NRLF
B 3 088 016




SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser

o. em. Professor an der Universität Bonn

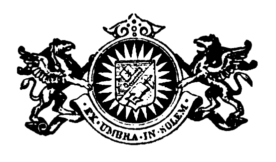
herausgegeben von

K. Schaum

o. ö. Professor an der Universität Gießen

BAND XXIII

Mit 5 Tafeln.



Leipzig, 1925

Verlag von Johann Ambrosius Barth

Inhalt des XXIII. Bandes.

(Juni 1924 bis November 1925.)

Originalarbeiten.

Seite

Behner, K., Über das Bogenspektrum des Titans von $\lambda = 7496$ bis $\lambda = 2273$. Mit 2 Figuren im Text . . . 325
Benrath, A. und Hertel, E., Über die Photochlorierung aliphatischer Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff . . . 30
Dreisch, Th., Der Einfluß der C-H-Gruppe auf die Stärke der Absorption einiger organischer Verbindungen unter 3μ. (Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 4 Figuren im Text . . . 102
Eder, J. M., zum 70. Geburtstag . . . 121
Eder, J. M., Zur Solarisation der photographischen Platte. Mit 4 Figuren im Text . . . 377
Eder, J. M., Magnesiumlicht für Sensitometrie photographischer Platten. Mit 1 Figur im Text . . . 383
Feick, R. und Schaum, K., Über die Natur der Photohaloide und verwandter Stoffe. Mit 1 Figur im Text . . . 389
Feller, A. und Schaum, K., Über die Aktivierung des Chlors durch elektrische Entladungen . . . 66
Formstecher, F., Das alkalische Fixierbad im Auskopierprozeß. Mit 9 Figuren im Text . . . 412
Friederich, P. und Schaum, K., Über den angeblichen Einfluß des Lichtes auf die Elektrophorese . . . 98
Hansen, G., Bemerkungen zum Arbeiten mit dem Interferenzspektrometer nach Lummer-Gehrcke. Mit 4 Figuren im Text . . . 17
Hertel, E. und Benrath, A., Über die Photochlorierung aliphatischer Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff . . . 30
Holland, F., Messungen von „negativen“ Sauerstoffbanden im sichtbaren Spektralgebiet. Mit 1 Figur im Text . . . 342
Krethlow, A., Optische und magnetische Rotationsdispersion, Dispersion, Dichte und Absorptionsspektra chemisch homologer Körper. Mit 8 Figuren im Text . . . 233
Kujawa, G. v. und Stenger, E., Photographische Schwärzungsmessung. Mit 3 Figuren im Text . . . 80
Langerhannß, E. und Schaum, K., Über progressive und regressive Vorgänge an Halogensilberschichten II. . . . 1
Ley, H. und Volbert, F., Über Absorptionsmessung im Ultraviolett mit Hilfe photographischer Photometrie. Mit 1 Figur im Text . . . 41
Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Reifungsprozesses . . . 84
Lüppo-Cramer, Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes . . . 91
Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Reifungsprozesses. (Zweite Mitteilung) . 111
Lüppo-Cramer, Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes. (Zweite Mitteilung.) . . . 122
Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Reifungsprozesses. (Dritte Mitteilung.) . 137
Lüppo-Cramer, Über den latenten Schleier . . . 184
Lüppo-Cramer, Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes. (Dritte Mitteilung.) . . . 216

Seite

Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Reifungsprozesses. (Vierte Mitteilung.) . 227

Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Reifungsprozesses. (Fünfte Mitteilung.) . 286

Lüppo-Cramer, Das Silber in der Photographie 294

Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Entwicklungsvorganges. 368

Meidinger, W., Silberbestimmung in photographischen Präparaten 282

Naumann, H., Ein spektrales Weißlichtfilter. Mit 8 Figuren im Text . . . 303

Plotnikow, J., Über die Photochlorierung aliphatischer Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff. Bemerkung zu der Abhandlung von A. Benrath und E. Hertel. Mit 1 Figur im Text. 79

Richter, V., Das Schwärzungsgesetz beim Pigmentverfahren. Mit 2 Fig. im Text 61

Schaum, K. und Langerhannß, E., Über progressive und regressive Vorgänge an Halogensilberschichten II. 1

Schaum, K., Photometrische und spektralphotometrische Studien. II. Über die Anwendung des Röhrenphotometers in der Spektralphotometrie. Bearbeitet von Wilhelm Henß. Mit 1 Figur im Text 7

Schaum, K., Photometrische und spektralphotometrische Studien. III. Über das Messen mit dem Martens'schen Photometer und über die Veränderlichkeit photographischer Schwärzungen. Bearbeitet von Walter Stoess 52

Schaum, K. und Feller, A., Über die Aktivierung des Chlors durch elektrische Entladungen 66

Schaum, K., Photometrische und spektralphotometrische Studien. IV. Über den Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektren der Borax- und Phosphorsalzperlen. Bearbeitet von Marguerite Funck. Mit 3 Figuren im Text 73

Schaum, K. und Friederich, P., Über den angeblichen Einfluß des Lichtes auf die Elektrophorese 98

Schaum, K. und Schleußner, W., Über photochemische Potentialänderungen. Mit 1 Figur im Text 319

Schaum, K. und Feick, R., Über die Natur der Photohaloide und verwandter Stoffe. Mit 1 Figur im Text 389

Schleußner, W. und Schaum, K., Über photochemische Potentialänderungen. Mit 1 Figur im Text 319

Schmidt, H., Die Reifung der photographischen Emulsionen vom Standpunkt der Ionendeformationslehre. Mit 1 Figur 201

Stammreich, H. und Stenger, E., Beiträge zur Kenntnis der Desensibilisation der Bromsilber-Gelatine-Emulsion 11

Stammreich, H. und Thüring, H., Untersuchungen über die Wirkung von Desensibilisatoren auf sensibilisierte Platten 363

Stenger, E. und Stammreich, H., Beiträge zur Kenntnis der Desensibilisation der Bromsilber-Gelatine-Emulsion 11

Stenger, E. und Kujawa, G. v., Photographische Schwärzungsmessung. Mit 3 Figuren im Text 80

Stock, H., Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung des Lichts auf Bromsilber 132

Thüring, H. und Stammreich, H., Untersuchungen über die Wirkung von Desensibilisatoren auf sensibilisierte Platten 363

Volbert, F. und Ley, H., Über Absorptionsmessung im Ultraviolett mit Hilfe photographischer Photometrie. Mit 1 Figur im Text 41

Weber, A. P., Über die Brauchbarkeit der Seemannschen Schneidenmethode zu Messungen von Röntgennormalen. (Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 11 Figuren im Text und auf Tafeln 149

Wulff, P., Entwickelbare Druckeinwirkungen auf die photographische Emulsion. Aus dem Wissenschaftlich-photochemischen Laboratorium der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Mit 7 Abbildungen auf 3 Tafeln 145

Kleine Mitteilungen 40, 120

Bücherbesprechungen 119, 200

Neue Bücher 72

Namen- und Sachregister.

(Über Bücherbesprechungen sehe man den vorstehenden Abschnitt.)

Aktivierung, Schaum und Feller 66.
Behner, Titanspektrum 325.
Benrath u. Hertel, Photochlorierung 30.
Chloraktivierung, Schaum und Feller 66.
Chlorierung im Licht s. Photochlorierung.
Desensibilisation, Stenger und Stammreich 11; Stammreich u. Thüring 363.
Dispersion, Krethlow 233.
Dreisch, Absorptionsspektren organischer Verbindungen 102.
Druckeinwirkungen auf die photogr. Emulsion, Wulff 145.
Eder, Zum 70. Geburtstag 121; Solarisation 377; Sensitometrie 383.
Elektrophorese im Licht, Schaum und Friederich 98.
Entwicklung, Lüppo-Cramer 184.
Feick und Schaum, Photohaloide 389.
Feller und Schaum, Aktivierung 66.
Fixierbad, Formstecher 412.
Formstecher, Fixierbad 412.
Friederich und Schaum, Elektrophorese im Licht 98.
Funck und Schaum, Absorptionsspektren der Salzperlen 73.
Hansen, Interferenzspektrometer 17.
Henß und Schaum, Röhrenphotometer 7.
Hock und Schaum, Spektrale Absorption 120.
Holland, Sauerstoffbanden 342.
Interferenzspektrometer, Hansen 17.
Krethlow, Rotationsdispersion u. a. 233.
Kujawa und Stenger, Schwärzungsmessung 80.
Langerhannß und Schaum, Progressive etc. Vorgänge 1.
Latentes Bild, Lüppo-Cramer 91, 122, 216.
Ley und Volbert, Absorption im Ultraviolett 41.
Lichtfilter, Naumann 303.
Lüppo-Cramer, Reifungsprozeß 84, 111, 137, 227, 286; latentes Bild 91, 122, 216; Schleier 184; Silber 294; Entwicklung 368.
Meidinger, Silberbestimmung 282.
Naumann, Weißlichtfilter 303.
Oberflächenfarben, Schaum 40.
Photochlorierung, Benrath und Hertel 30; Plotnikow 79.
Photohaloide, Feick und Schaum 389.
Pigmentverfahren, Richter 61.
Plotnikow, Photochlorierung 79.
Potentialänderungen, Schaum u. Schleußner 319.
Reifung, Lüppo-Cramer, 84, 111, 137, 227, 286; Schmidt 201.
Richter, Schwärzungsgesetz beim Pigmentverfahren 61.
Röhrenphotometer, Schaum und Henß 7.
Röntgennormalen, Weber 149.
Rotationsdispersion, Krethlow 233.
Schaum, Oberflächenfarben 40; — und Feick, Photohaloide 389. — und Feller, Aktivierung 66; — und Friederich, Elektrophorese im Licht 98; — und Langerhanß, Progressive etc. Vorgänge 1; — und Henß, Röhrenphotometer 7; — und Funck, Absorptionsspektren der Salzperlen 73; — und Schleußner, photochemische Potentialänderungen 319; — u. Hock, Spektrale Absorption 120.
Schleier, Lüppo-Cramer 184.
Schleußner und Schaum, Potentialänderungen 319.
Schmidt, Reifung 201.
Schneidenmethode, Weber 149.
Schwärzungsmessung, Stenger und Kujawa 80.
Seemannsche Schneidenmethode, Weber 149.
Sensitometrie, Eder 383.
Silber, Lüppo-Cramer 294; Meidinger 282.
Solarisation, Eder 377.
Spektren: Absorptionsspektren organischer Verbindungen, Dreisch 102; Krethlow 232; Schaum und Hock 120; im U.V., Ley und Volbert 41; Schaum und Henß 7; der Salzperlen, Schaum und Funck 73. Bogenspektrum des Titans, Behner 325. Vakuumrohrspektrum des Sauerstoffs, Holland 342.
Stammreich und Stenger, Desensibilisation 11; — und Thüring, Desensibilisatoren 363.
Stenger und Kujawa, Schwärzungsmessung 80; und Stammreich, Desensibilisation 11.
Thüring und Stammreich, Desensibilisatoren 363.
Titanspektrum, Behner 325.
Umkehrungserscheinungen, Schaum und Langerhanß 1.
Volbert und Ley, Absorption im Ultraviolett 41.
Weber, Seemanns Schneidenmethode 149.
Weißlichtfilter, Naumann 303.
Wulff, Druckeinwirkungen auf die photographische Emulsion 145.

XXIII. Band. Heft 1.

ZEITSCHRIFT
für
wissenschaftliche Photographie
Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1924

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b.

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt für Deutschland pro Band G.-M. 24.—; England £ 1/4/—; Holland fl. 13.80; Schweiz Frcs. 30.—; U. S. A. $ 5.40.

Ausgegeben im Juni 1924.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Seite

Karl Schaum und Erich Langerhannß, Über progressive und regressive Vorgänge an Halogensilberschichten II. 1

Karl Schaum, Photometrische und spektralphotometrische Studien. II. Über die Anwendung des Röhrenphotometers in der Spektralphotometrie. Bearbeitet von Wilhelm Henß. Mit 1 Figur im Text 7

Erich Stenger und Hans Stammreich, Beiträge zur Kenntnis der Desensibilisation der Bromsilber-Gelatine-Emulsion 11

G. Hansen, Bemerkungen zum Arbeiten mit dem Interferenzspektrometer nach Lummer-Gehrcke. Mit 4 Figuren im Text 17

Alfred Benrath und Eduard Hertel, Über die Photochlorierung aliphatischer Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff 30

Kleine Mitteilungen 40

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

H. Ley und F. Volbert, Über Absorptionsmessung im Ultraviolett mit Hilfe photographischer Photometrie.

Karl Schaum und Walter Stoeß, Über das Messen mit dem Martins'schen Photometer und über die Veränderlichkeit photographischer Schwärzungen.

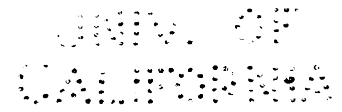
Viktor Richter, Das Schwärzungsgesetz beim Pigmentverfahren.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.



Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIII. Band. 1924. Heft 1.

Über progressive und regressive Vorgänge an Halogensilberschichten II.[1])

Von

Karl Schaum und Erich Langerhannß.

Im Anschluß an die Untersuchungen von Max Volmer und Karl Schaum[1]) sollte Material zur Beantwortung folgender Frage gewonnen werden: Genügt zur Deutung des Villard-, des Clayden- und des Herschel-Effektes die Annahme progressiver Vorgänge, bei denen die entwickelbare Substanz des latenten Bildes in ein von dem ursprünglichen lichtempfindlichen Stoff der photographischen Schicht verschiedenes, nicht entwickelbares Produkt übergeführt wird, oder muß man auch regressive Vorgänge annehmen, bei denen in erster Linie an eine Rückverwandlung der entwickelbaren Substanz in den ursprünglichen Stoff zu denken wäre?

Über den Villard-Effekt.

Zunächst sollen weitere Versuche über den Villard-Effekt beschrieben werden, d. h. über die anomalen Summationserscheinungen bei aufeinander folgender Einwirkung von Röntgenstrahlen und von gewöhnlichem Licht.

Der Einfachheit halber werden folgende Abkürzungen verwendet:

X Röntgenstrahlen	S_V durch V allein bewirkte Schwärzung
L gewöhnliches Licht	S_N durch N allein bewirkte Schwärzung
V Vorbestrahlung	$[S_{V+N}]_{\text{gef.}}$ durch Summation bewirkte Schwärz.
N Nachbestrahlung	$[S_{V+N}]_{\text{ber.}}$ für d. Summation berechn. Schwärz.

$X + L$ bzw. $L + X$ gibt die Reihenfolge der Bestrahlungen an.

Die X-Strahlung wurde mittels einer Veifa-Reformapparatur erzeugt, für deren Überlassung wir Herrn Prof. Cermak und den Veifa-Werken zu aufrichtigem Dank verpflichtet sind. Die durch gleiche Expositionen unter möglichst gleichen Bedingungen in verschiedenen Versuchsstadien erhaltenen Schwärzungen fallen, wegen zunehmender Härte der Röhre, nicht gleich aus; auch war eine Um-

rechnung nach dem von H. Kröncke[2]) angegebenen Verfahren nicht durchführbar, da bei den sehr langen Einzelbestrahlungen schon Änderungen eintraten. Ventilröhren standen uns nicht zur Verfügung. Der Abstand der Platte von der Antikathode betrug meist 50 cm; für sehr starke Expositionen wurde er unter entsprechender Umrechnung herabgesetzt. Die Sekundärstromstärke wurde unter Regulierung des Primärstroms auf 3—3$^1/_2$ Milliamper gehalten. Da keine Röhren mit Kühlvorrichtung vorhanden waren, wurden die längeren Bestrahlungen aus Teilbelichtungen von 25″ mit Pausen von 5—10′ zusammengesetzt, um übermäßige Erhitzung der Röhre zu vermeiden.

Die L-Belichtung erfolgte mittels einer gut mattierten 32 K-Lampe, die von einer 70 Volt-Batterie gespeist wurde aus 2,5 m in einer Dunkelkammer.

Auf die in schwarzes Papier gewickelte Platte wurden 15 mm breite, dicke Bleistreifen in Abständen von 10 mm gelegt; eine diese Anordnung zunächst vollständig bedeckende dicke Bleiplatte wurde zwecks Erzielung verschiedener Expositionen schrittweise verschoben. Die L-Belichtung erfolgte senkrecht zu der X-Streifenrichtung in entsprechender Weise unter einem mit glattem Papier unterlegten Al-Gitter. Als Plattenmaterial wurden vorwiegend Agfa-Isolarplatten verwendet, die nach B. Walter[3]) leicht den Clayden-Effekt geben und den Vorzug der Lichthoffreiheit besitzen. Für einzelne Versuchsreihen dienten Röntgenplatten von Schleussner.

Die Berechnung der Werte $[S_{V+N}]_{\text{ber.}}$ geschah auf folgende Weise. Ergab die t_{X_1}'' dauernde X-(Vor-)Bestrahlung eine Schwärzung S_{X_1}, die L-(Nach-)Belichtung allein eine Schwärzung S_L, so wurde mit Hilfe der Kurve $S_X = \varphi(\log t)(i = \text{konst.})$ der einer Schwärzung S_L entsprechende Wert t_{X_L} aufgesucht und zu t_{X_1} addiert; der auf der Kurve für $(t_{X_1} + t_{X_L})''$ abgelesene Ordinatenwert liefert dann den Punkt der „berechneten“ Kurve für den Abszissenwert t_{X_1}.

Die Ergebnisse von Versuchen über die Summationswirkung von $V + N$ kann man auf zweierlei Art graphisch darstellen[4]):

A. indem man die Kurve $S_V = \psi(V)$, die den Werten S_N entsprechenden Abszissen, die „berechneten“ Kurven

$$[S_{V+N}]_{\text{ber.}} = \chi(V+N)_{\text{ber.}}$$

und die experimentell ermittelten Kurven

$$[S_{V+N}]_{\text{gef.}} = \chi(V+N)_{\text{gef.}}$$

einträgt; betrachtet man die bei einem bestimmten N-Wert, etwa

für N_m, sich ergebende Kurve $\chi(V + N_m)$, so ist für jeden Punkt dieser Kurve leicht zu erkennen, welchem der in Tab. 1 charakterisierten Fälle er entspricht; in dieser Tabelle sind unter A die Begrenzungen der betreffenden Teile des graphischen Feldes eingetragen.

B. indem man die Kurve $S_N = \Psi(N)$, die den Werten S_V entsprechenden Abszissen, die berechneten Kurven $X(V + N)_{ber.}$ und die experimentell ermittelten Kurven $X(V + N)_{gef.}$ einträgt. (X ist hier Funktionszeichen und nicht mit dem Röntgenstrahlenzeichen X zu verwechseln!) In Tab. 1 sind unter B. die in diesem Falle sich ergebenden Begrenzungen der einzelnen Feldteile eingetragen.

Tabelle 1.

Fall	I	II	III	IV	V
$[S_{V+N}]_{gef.}$:	$< [S_{V+N}]_{ber.}$ $> S_N$ $> S_V$	$< [S_{V+N}]_{ber.}$ $< S_N$ $> S_V$	$< [S_{V+N}]_{ber.}$ $> S_N$ $< S_V$	$< [S_{V+N}]_{ber.}$ $< S_N$ $< S_V$	$> [S_{V+N}]_{ber.}$
A.	links: $\chi(V + N)_{ber.}$ unten: S_N rechts: $\psi(V)$	rechts: $\psi(V)$ oben: S_N	links: $\psi(V)$ unten: S_N	links; $\psi(V)$ oben: S_N	unten: $\chi(V+N)_{ber.}$
B.	links: $X(V + N)_{ber.}$ unten: S_V rechts: $\Psi(N)$	links: $\Psi(N)$ unten: S_V	rechts: $\Psi(N)$ oben: S_V	links: $\Psi(N)$ oben: S_V	unten: $X(V+N)_{ber.}$

Versuchsreihe I. Reihenfolge X—*L*.

𝔄. Versuche mit Agfa-Isolarplatten.

A. Zusammenfassung der Ergebnisse auf Grund graphischer Darstellung nach A.

1. Schwache N_L-Werte ergeben für alle V_X-Werte nahezu die $[S_{V+N}]_{ber.}$-Werte.
2. Mittlere und starke N_L-Werte ergeben für schwache V_X-Werte nahezu die $[S_{V+N}]_{ber.}$-Werte.
3. Mittlere und starke N_L-Werte ergeben für mittlere V_X-Werte den Fall II; die Kurven $\chi(V + N)_{gef.}$ weisen ein Minimum auf, das um so ausgesprochener erscheint, je höher N_L ist; bei hohem V_X-Werten verläuft die $\chi_{gef.}$-Kurve nahe der ψ-Kurve.
4. Mittlere und starke N_L-Werte ergeben für starke V_X-Werte (Überexposition, Solarisation) die Fälle III und IV; die $\chi_{gef.}$-Kurven scheinen im Gebiet hoher V_X-Werte ein Maximum zu besitzen.

5. Das Minimum der $\chi_{\text{gef.}}$-Kurven wandert mit zunehmenden N_L-Werten langsam nach rechts, für hohe N_L-Werte über die ψ-Kurve hinaus. Auch das (nicht sehr deutliche) Maximum, scheint sich im gleichen Sinne zu verschieben.
6. Der Schnittpunkt der $\chi(V+N_m)_{\text{gef.}}$-Kurven mit den S_{N_m}-Abszissen, bei dem $[S_{V+N}]_{\text{gef.}} = S_V$ ist, wandert mit zunehmenden N_L-Werten nach rechts.
7. Der Schnittpunkt der absteigenden Teile der $\chi_{\text{gef.}}$-Kurven mit der ψ-Kurve fällt mit wachsendem N_L-Wert zunächst auf der ψ-Kurve, steigt dann an, scheint aber später wieder zu fallen.

B. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse auf Grund graphischer Darstellung nach B.

1. Für stärkere V_X-Werte zeigen die $X_{\text{gef.}}$-Kurven ein Maximum, das sich bei Änderung von V_X nur wenig zu verschieben scheint.
2. Der Schnittpunkt der $X(V_m+N)_{\text{gef.}}$-Kurven mit den S_{V_m}-Abszissen $([S_{V+X}]_{\text{gef.}} = S_V)$ scheint mit zunehmenden V_X-Werten erst nach links, später nach rechts zu wandern.
3. Der Schnittpunkt der $X_{\text{gef.}}$-Kurven mit der Ψ-Kurve $([S_{V+X}]_{\text{gef.}} = S_X)$ steigt mit zunehmenden V_X-Werten auf der Ψ-Kurve.

𝔅. Versuche mit Schleussner-Röntgenplatten.

Die Ergebnisse zeigen im ganzen das gleiche Bild wie bei Agfa-Isolarplatten; doch liegt das Minimum der $\chi_{\text{gef.}}$-Kurven, soweit unsere Versuche reichen, immer links von der ψ-Kurve, die von den wieder ansteigenden Teilen der $\chi_{\text{gef.}}$-Kurven für hohe N_L-Werte geschnitten wird. Dieses Verhalten hängt wahrscheinlich mit der bis zu sehr hohen S-Werten führenden Form der ψ-Kurve an Schleussner-Röntgenplatten zusammen.

Versuchsreihe II. Reihenfolge L—X.

Versuche mit Agfa-Isolarplatten und mit Schleussner-Röntgenplatten ergaben übereinstimmend folgendes Resultat:

Die $\chi_{\text{gef.}}$-Kurven verlaufen fast durchweg oberhalb der $\chi_{\text{ber.}}$-Kurven, d. h. es tritt fast immer der Fall V in die Erscheinung. Der von M. Volmer[1]) aufgestellte Satz läßt sich also offenbar umkehren:

„Die Wirkung einer Energieart auf die photographische Schicht gibt bei darauf folgender Addition einer Energiegattung, deren

Schwärzungskurve steiler verläuft, einen Effekt, der über der normalen Summationswirkung entsprechender Mengen der gleichen Energieart liegt."

Die in den vorstehenden Punkten zusammengefaßten Ergebnisse lassen sich in ihren Hauptzügen durch die von M. Volmer und K. Schaum dargelegte, auf den Vorstellungen von H. M. Elder und besonders A. P. H. Trivelli beruhenden Annahme erklären. Eine nähere Diskussion kann erst erfolgen, wenn die Zeitverhältnisse die Erweiterung des experimentellen Materials nach verschiedenen Richtungen hin gestatten. Nur einige ergänzende Bemerkungen sollen hier Platz finden. Die nicht sehr beträchtliche Verschiebung des Minimums der $\chi_{gef.}$-Kurven in der Abszissenrichtung ist oben unter I. A, 5 erwähnt worden; erheblicher ist die Wanderung des Minimums in der Ordinatenrichtung: Mit wachsendem N_L wandert es erst nach oben, dann nach unten, zuletzt wieder nach oben; der im Minimum gemessene geringste Schwärzungswert ist etwa 0,4. Besonders bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß der Wiederanstieg der $\chi_{gef.}$-Kurve auch erfolgt, wenn V_X und N_L beide dem Solarisationsgebiet angehören. Ob dies allein durch die Entstehung von wachsenden Mengen metallischen Silbers gedeutet werden kann, müssen weitere Versuche entscheiden.

Spektrale Empfindlichkeit des Villard-Effektes.

Nach Villard soll sein Effekt ein Wirkungsminimum im Grün aufweisen. Wir haben eine größere Anzahl gewöhnlicher und sensibilisierter Platten in der Weise untersucht, daß wir nach (kräftiger) V_X-Bestrahlung eine Serie von Spektren als N_L aufnahmen und die Schwärzungsverteilung mit Hilfe des Martensschen Apparates (annähernd) feststellten. Durch geeignete Lichtfilter suchten wir falsches Licht, das den Herschel-Effekt bewirken konnte, auszuschließen. Ferner wurde nach V_L-Belichtungen im Spektrographen eine N_X-Bestrahlung vorgenommen. Die anomalen Summationserscheinungen ergeben sich hierbei als parallel zur spektralen Empfindlichkeit der betreffenden Plattensorte verlaufend. Wiederholt man die oben beschriebenen Versuche in der Weise, daß man für N_L Bogenlicht verwendet, das ein Grünfilter passiert hat, so ergeben sich die gleichen Gesetzmäßigkeiten, wenn auch — wohl infolge mangelnder Lichtkonstanz — in nicht so ausgeprägter Weise.



Von individuellen Verschiedenheiten der untersuchten Plattensorten sei nur erwähnt, daß die Matter-Platte große, die Perorto-Grünplatte sehr geringe Neigung zur Bildung der Substanz *C* zu besitzen scheint, wobei das einfachere Reaktionsschema des photographischen Belichtungsvorganges: *A* (Halogensilber) $\rightleftarrows$ *B* (entwicklungsfähige Substanz) $\rightleftarrows$ *C* (nicht entwicklungsfähige Substanz) angenommen wird.[5])

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuchsergebnisse lassen sich wohl alle durch die Annahme progressiver Vorgänge deuten. Über Umkehrungserscheinungen bei Einwirkung von H_2O_2 (und der damit identischen „Metallstrahlung"[6])), über die Wirkung dreier aufeinander folgender Bestrahlungen u. a. hoffen wir bald berichten zu können.

Anmerkungen.

1) Max Volmer und Karl Schaum, Diese Zeitschr. **14.** 1. 1914. Max Volmer, Leipziger Diss. 1910. Karl Schaum, Ztschr. f. Elektroch. **14.** 483. 1908. — Betr. ältere Lit. s. bes. A. P. H. Trivelli, Jahrb. d. Rad. **8.** 334. 1911.

2) H. Kröncke, Göttinger Diss. 1913. Ann. d. Phys. **43.** 687. 1914.

3) B. Walter, Ann. d. Phys. **27.** 83. 1908.

4) Die Wiedergabe der zahlreichen gewonnenen Kurven ist an dieser Stelle nicht möglich; wir hoffen, daß die im Text gegebene Charakterisierung der Kurvenformen zur Orientierung ausreicht. Das wichtigste Zahlen- und Kurvenmaterial ist zusammengestellt bei Erich Langerhannß, Gießener Diss. 1915.

5) Wie ich in Verh. D. Phys. Ges. **13.** 678. 1911 andeutete, können *B* und *C* verschiedenartige Kolloidsysteme aus AgHel und Ag darstellen; im Gegensatz zu der dort ausgesprochenen Vermutung möchte ich aber jetzt (mit anderen Forschern) auf Grund der Beobachtungen von R. Lorenz, W. Eitel und K. Hiege (Ztschr. f. anorg. Ch. **91.** 46. 1915; **92.** 27. 1915) das Ag in *B* als hochdispers im Korninnern, in *C* als grobdispers (vornehmlich) an der Kornoberfläche ansehen; dafür spricht u. a. auch die sehr geringe „Silberverstärkungsgeschwindigkeit" von Gelatine + grobdisperses Ag (fixierte, auch primär fixierte Platte). Bei der Bildung von *B* spielen aber vielleicht noch ganz andere Vorgänge mit, wie Raumgitterlockerungen und and. [Sch.]

6) Die Entstehung von H_2O_2 bei der Autoxydation von Metallen an feuchter Luft ist bei uns nachgewiesen worden.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut. Februar 1924.

Photometrische und spektralphotometrische Studien. II.

Von

Karl Schaum.

Über die Anwendung des Röhrenphotometers in der Spektralphotometrie.

Bearbeitet von

Wilhelm Henß.

Mit 1 Figur im Text.

Die Lichtschwächung mittels diffus reflektierender farbloser Schichten, wie sie von K. Schaum und S. Selig[1]) zur quantitativen Spektralphotographie verwendet worden ist, stößt im Ultraviolett auf Schwierigkeiten, da die mittels photometrischer Messung im Sichtbaren ermittelte Lichtschwächung nicht für das Gebiet selektiver Absorption gilt. Wir haben deshalb versucht, die recht bequeme Lichtschwächung durch Diffusion in solcher Weise anzuwenden, daß sie auch für die Gebiete selektiver Absorption brauchbar bleibt. Das ist auf dem Wege zu erreichen, daß die beiden

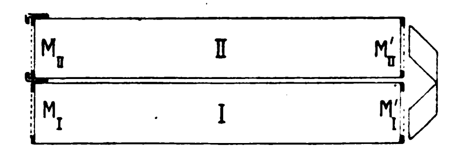


Fig. 1.
Röhrenphotometer 1/2 nat. Gr.

Strahlenbündel zunächst völlig gleich gestaltet werden und die eigentliche Lichtschwächung nicht durch Vermehrung der diffundierenden Schichten, sondern — wie bei den sog. „Röhrenphotometern" — durch Verkleinerung der zerstreuenden Oberfläche in dem einen Strahlengang bewirkt wird.

Die entsprechende Versuchsanordnung ist wohl ohne eingehende Beschreibung aus obenstehender Figur zu ersehen. M_I und M_{II} sind der Lichtquelle, M_I' und M_{II}' den Fresnelschen Parallelepipeden zugekehrte Mattscheibchen: vor M_{II} können die zur Schwächung im Strahlengang *II* dienenden Blenden eingeschoben werden.

Besondere Beachtung erfordert die Frage nach der Art der Abblendung; denn es muß dafür gesorgt werden, daß die Helligkeitsverteilung auf M_{II}' möglichst gleichmäßig ausfällt. Um die Verhältnisse näher kennen zu lernen, verwendeten wir einen Kasten

aus schwarzer Pappe, der durch tubusartiges Ausziehen u. a. bis auf etwa 75 cm zu verlängern war; seine Endflächen bestanden aus Mattscheiben von der Größe 10 × 10 cm. Zunächst wurde eine kleine Bogenlampe in konstantem Abstand von 50 cm vor der einen Mattscheibe gehalten; unter Veränderung der Auszugslänge (also der Entfernung zwischen beiden Mattscheiben) und unter verschieden starker Abblendung der vorderen, direkt beleuchteten mattierten Fläche wurde die Helligkeitsverteilung auf der Diagonalen der hinteren Scheibe ermittelt.

Dies geschah auf folgende Weise. Der Photometerkopf des Martensschen Schwingungsmessers wurde so auf die Scheibe aufgesetzt, daß die Öffnung 1 genau auf deren Mitte fiel; nach erfolgter photometrischer Einstellung wurde der Apparat mittels Zahn- und Triebvorrichtung um den Abstand der beiden Photometeröffnungen (1 cm) verschoben, so daß nun die Öffnung 1 sich genau an der Stelle befand, die vorher von der Öffnung 2 eingenommen worden war. Jetzt wurde die zweite Einstellung vorgenommen, darauf der Apparat abermals in gleicher Weise verschoben usf.

Setzt man in allen Versuchsreihen die Helligkeit $H_{rel.}$ in der Scheibenmitte gleich 100, so ergeben sich aus unseren Messungen die in nachstehender Tabelle verzeichneten Werte:

Lampenabstand: 50 cm

Abstand der beiden Mattscheiben: 5 cm

Blendenöffnung	$H_{rel.}$ Entfernung von der Mattscheibenmitte										
cm²	−5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5+
1	—	—	—	—	13	100	13	—	—	—	—
4	—	—	—	2	38	100	30	2	—	—	—
16	—	—	1	37	87	100	90	50	15	1	—
36	—	4	30	67	92	100	94	77	54	23	2
64	7	36	64	83	96	100	96	80	59	37	22
100	28	46	67	86	97	100	—	—	—	—	—

Abstand der beiden Mattscheiben: 10 cm

Blendenöffnung	$H_{rel.}$ Entfernung von der Mattscheibenmitte										
cm²	−5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5+
1	—	—	—	2	33	100	35	3	—	—	—
4	—	—	—	6	51	100	48	7	—	—	—
16	—	—	5	31	77	100	82	41	10	1	—
36	—	3	24	63	89	100	89	68	39	17	4
64	4	19	47	73	93	100	91	70	47	28	13
100	11	32	60	78	96	100	95	77	56	34	19

Abstand der beiden Mattscheiben: 15 cm

Blendenöffnung	$H_{rel.}$ Entfernung von der Mattscheibenmitte										
cm²	−5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5+
1	—	—	—	10	54	100	53	7	—	—	—
4	—	—	1	14	58	100	55	11	1	—	—
16	—	2	11	40	80	100	71	23	4	1	—
36	4	10	30	57	84	100	82	49	17	3	1
64	8	24	50	76	94	100	90	68	41	17	6
100	14	32	55	78	96	100	92	74	49	26	10

Abstand der beiden Mattscheiben: 30 cm

Blendenöffnung	$H_{rel.}$ Entfernung von der Mattscheibenmitte										
cm²	−5	4	3	2	1	0	1	2	3	4	5+
1	—	1	8	33	70	100	71	30	6	1	—
4	—	1	10	35	75	100	83	47	14	4	1
16	—	3	12	37	78	100	91	60	30	11	3
36	2	7	24	51	83	100	92	62	32	13	3
64	5	17	38	66	91	100	—	—	—	—	—
100	10	23	47	73	93	100	93	74	48	26	13

Abstand der beiden Mattscheiben: 40 cm

Blendenöffnung cm^2	$H_{rel.}$ Entf. v. der Mattscheibenmitte					
	−5	4	3	2	1	0
1	1	3	14	38	78	100
4	1	7	28	54	88	100
16	4	13	31	61	91	100
36	—	—	—	—	—	100
64	—	—	—	—	—	100
100	13	26	49	74	94	100

Abstand der beiden Mattscheiben: 50 cm

Blendenöffnung cm^2	$H_{rel.}$ Entfernung von der Mattscheibenmitte					
	−5	4	3	2	1	0
1	1	7	21	47	81	100
4	5	15	35	63	89	100
16	—	—	—	—	—	100
36	—	—	—	—	—	100
64	—	—	—	—	—	100
100	13	25	46	73	92	100

Abstand der beiden Mattscheiben: 60 cm

Blendenöffnung cm^2	$H_{rel.}$ Entf. v. der Mattscheibenmitte					
	−5	4	3	2	1	0
1	4	11	30	60	88	100
4	—	—	—	—	—	100
16	—	—	—	—	—	100
36	9	21	41	68	91	100
64	—	—	—	—	—	100
100	15	31	53	74	93	100

Abstand der beiden Mattscheiben: 70 cm

Blendenöffnung cm^2	$H_{rel.}$ Entfernung von der Mattscheibenmitte					
	−5	4	3	2	1	0
1	6	17	37	63	89	100
4	—	—	—	—	—	100
16	—	—	—	—	—	100
36	11	25	47	71	94	100
64	—	—	—	—	—	100
100	17	33	55	77	96	100

Die Abhängigkeit des Helligkeitsabfalles von der Blendenöffnung (Blendenform: quadratisch) wird, wie aus vorstehenden Zahlenreihen (und besonders übersichtlich aus ihrer graphischen Darstellung[2)]) hervorgeht, mit zunehmendem Abstand zwischen den Mattscheiben kleiner (die Vergrößerung desselben über 60 cm hinaus — gemessen wurde bis zu einer Entfernung von 70 cm — hat keinen großen Einfluß mehr); dabei zeigt sich, daß die Helligkeitsverteilung bei Abstandsvergrößerung für kleine Blendenöffnung günstiger, für große etwas ungünstiger wird. Es ist zu beachten, daß für die vordere Mattscheibe das Cosinusgesetz natürlich nicht gelten kann, da u. a. ein gewisser Anteil an geordneten Lichtstrahlen durchtritt, der sich für große Blendenöffnungen und bei kleinem Abstand besonders bemerkbar machen wird. Daß die Lichtverteilung auf der Diagonale nicht symmetrisch ist, liegt an Ungleichförmigkeiten in der Beschaffenheit der Mattscheiben und an Verschiebungsfehlern des Photometerkopfes.

Nunmehr wurde bei gleichem Mattscheibenabstand von 70 cm ohne Abblendung die Helligkeitsverteilung bei verschiedenem Lampenabstand gemessen:

Abstand der beiden Mattscheiben: 70 cm

Lampenabstand cm	$H_{rel.}$ Entfernung von der Mattscheibenmitte					
	−5	4	3	2	1	0
25	13	23	43	68	91	100
50	17	33	55	77	96	100
75	23	41	64	84	97	100

Der Helligkeitsabfall wird, wie aus diesen Zahlen (bzw. aus ihrer graphischen Darstellung) ersichtlich ist, um so geringer, je größer der Abstand der Lampe von der vorderen Mattscheibe ist (eine Vergrößerung dieses Abstandes über 75 cm bringt keine wesentliche Verbesserung mehr).

Der Ersatz einer großen Blendenöffnung durch mehrere kleine von gleicher Gesamtfläche ergab eine gewisse, aber nur geringe Verbesserung; wesentlich günstigere Helligkeitsverteilung erhielten wir bei Abblendung von der Mitte aus:

Abstand der beiden Mattscheiben: 60 cm

	$H_{rel.}$					
	Entfernung von der Mattscheibenmitte					
	− 5	4	3	2	1	0
Blendenöffnung 100 cm²	15	31	53	74	93	100
Zentralblende 3,1 cm²	32	47	63	80	97	100
„ 12,6 cm²	37	51	68	83	97	100

Hier ist also der Helligkeitsabfall verhältnismäßig gering. Dies beruht wohl auf der Ausschaltung erheblicher Teile geordnet durchtretenden Lichtes, das besonders von senkrecht auftreffenden Strahlen geliefert wird.

Da es bei der in der Figur skizzierten Vorrichtung in allererster Linie darauf ankommt, daß die nach der Symmetrieebene hin gelegenen Kanten der Parallelepipede gleiche Lichtmengen bekommen, wird man mit Helligkeitsverteilungen arbeiten können, wie sie im Modell bei 60 cm Mattscheibenentfernung und 75 cm Lampenabstand erhalten wurden. Bei Verkleinerung der linearen Dimensionen auf $^1/_6$ ergeben sich die bei der Figur mitgeteilten Abmessungen. Da hier aber zwei übereinander liegende Mattscheiben gleichmäßig zu beleuchten sind, haben wir den Lampenabstand auf 40 cm gehalten. Die zentrale Abblendung (die vielleicht entbehrt werden kann) geschah durch Aufkleben von zwei Scheibchen schwarzen Papiers von 0,6 cm Durchmesser auf jedes der vorderen Mattplättchen und durch Anbringen von Papierblenden verschiedenen Durchmessers auf M_{II}; es wurde also nicht die Größe der Zentralblende, sondern die Breite des undurchsichtigen Ringes verändert.

Die Justierung der Vorrichtung geschieht in ganz analoger Weise, wie es in der früheren Abhandlung beschrieben worden ist; für jede mögliche Abblendung wurde mittels des Martensschen Photometerkopfes der Schwächungsgrad ermittelt. Die absorbierenden Schichten können vor M_I und M_{II}, bei geringer Schichtdicke

auch zwischen den beiden Mattscheiben M' und den Fresnelschen Parallelepipeden angebracht werden.[3]) Um die Brauchbarkeit dieser Apparatur zu beweisen, führen wir nur einige Messungsergebnisse an:

$$K_2Cr_2O_7 \quad 0{\cdot}2718\,n; \quad E_{546}: \begin{array}{ll} 1{,}7 & \text{(Hantzsch)} \\ 1{,}68 & \text{(Henß)} \end{array};$$

$$\text{,,} \quad 0{\cdot}0272\,n; \quad E_{485}: \begin{array}{ll} 90 & \text{(Hantzsch)} \\ 93{,}4 & \text{(Henß)} \end{array}.$$

Wir hoffen, daß uns die Zeitverhältnisse bald gestatten mögen, die Apparatur in Quarz auszuführen und Messungen im Ultraviolett anzustellen.

Anmerkungen.

1) Karl Schaum und Sigmund Selig, Ztschr. f. wiss. Phot. **22.** 148. 1923. — Es könnte fraglich erscheinen, ob es sich angesichts der einfachen, von Chr. Winther (Ztschr. f. wiss. Phot. **22.** 125. 1923) beschriebenen Methode noch lohnt, weitere Möglichkeiten zu erörtern. Da bei unserem Verfahren die Schwankungen der Lichtquelle unschädlich gemacht werden, scheint uns eine ganz kurz gehaltene Beschreibung nicht wertlos.

2) Aus ökonomischen Gründen müssen wir leider auf die Wiedergabe der Kurven verzichten. Siehe dazu W. Henß, Dissertation Gießen 1922, wo auch Ansätze zu einer rechnerischen Behandlung der Frage gemacht sind.

3) Über den Einfluß nicht parallelen Strahlenganges in der absorbierenden Schicht sollen in einer späteren Mitteilung Betrachtungen angestellt werden.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut. Februar 1924.

Beiträge zur Kenntnis der Desensibilisation der Bromsilber-Gelatine-Emulsion.

Von

Erich Stenger und Hans Stammreich.

Die folgenden Zeilen wollen eine kurze Zusammenfassung der von den Verfassern seit einiger Zeit angestellten Untersuchungen über die Desensibilisation der Bromsilber-Gelatine-Emulsion geben. Es handelte sich bei diesen hauptsächlich um eine Ergänzung der Lüppo-Cramerschen Versuche nach der quantitativen Seite hin, und zwar sollte insbesondere der Einfluß der Konstitution, Badkonzentration, Lichtmenge und Wellenlänge des wirksamen Lichtes auf die Wirksamkeit der einzelnen — bekannten und neu aufgefundenen — Desensibilisatoren der Beobachtung unterzogen werden.

Die zahlenmäßige Angabe einer Desensibilisation beruht auf dem Vergleich der Empfindlichkeit von normalem und desensibili-



siertem lichtempfindlichen Material. Die Empfindlichkeit ist ganz allgemein das Verhältnis des photochemischen Effekts zur aufgewandten Lichtmenge; infolgedessen bieten sich für die Definition der Desensibilisation zwei Möglichkeiten:

1. Das Verhältnis der photochemischen Effekte, die auf der normalen und desensibilisierten Platte durch die gleiche Lichtmenge erzeugt werden, also der Quotient der Opazitäten oder logarithmisch die Schwärzungsdifferenz.

2. Das Verhältnis der Lichtmengen, die auf der *d*- und *n*-Platte[1]) die gleiche Schwärzung hervorrufen.

Die zweite Definition hat den Vorteil sich eng an die praktische Bedeutung der Desensibilisation anzulehnen; diese beruht auf der Möglichkeit der *d*-Platte weit größere Lichtmengen als der *n*-Platte zuzuführen, ohne störende Schleier zu erhalten. Die Bestimmung des Lichtmengenverhältnisses, also von D[2]) erfolgt leicht durch Verwendung graduierter Graukeile (Eder-Hecht-Sensitometer).

Dabei ist zu beachten, daß es im allgemeinen nicht gleichgültig ist, welche absolute Größe die Schwärzung besitzt, bei deren Gleichheit auf *n*- und *d*-Platte wir die entsprechenden Lichtmengen bestimmen, denn deren Verhältnis ist nur dann für alle Schwärzungen konstant, wenn die Gradationskurve der *d*-Platte gegenüber der der *n*-Platte eine parallele Verschiebung erfährt, die Gradation jedoch erhalten bleibt. Arbeitet dagegen die *d*-Platte härter oder weicher als die *n*-Platte — und wir werden sehen, daß dies fast stets eintritt —, so wird D mit zunehmender Schwärzung kleiner bzw. größer werden. Wir müssen also D bei einer Normalschwärzung bestimmen, und hierzu eignet sich unter Berücksichtigung der praktischen Anwendung der Desensibilisatoren und im Einklang mit dem Verfahren Lüppo-Cramers am besten der Schwellenwert.

Wir untersuchten die desensibilisierende Eigenschaft einer großen Anzahl Körper, und zwar, fußend auf den Ergebnissen Lüppo-Cramers, besonders Farbstoffe. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, prüften wir zunächst alle Stoffe in einer $^1/_{10000}$ normalen wäßrigen Lösung; in diesen Lösungen wurde hochempfindliches Bromsilberpapier 3 Minuten gebadet und dann getrocknet. Eingehende Versuche überzeugten uns, daß die Bade-

[1]) Die Indices *d* und *n* bedeuten hier und im folgenden stets „desensibilisiert“ und „normal“.

[2]) $D = \text{Desensibilisation} = \frac{(i \cdot t)_d}{(i \cdot t)_n}$.

dauer von 3 Minuten die mindest zulässige ist, um den Lösungsausgleich zu erzielen. Jedes so präparierte Papier wurde zusammen mit einem Vergleichspapier, das die gleiche Behandlung mit reinem Wasser erfahren hatte, bei konstanter Lichtmenge im Eder-Hecht-Sensitometer belichtet und im Metolhydrochinonentwickler sorgfältig ausentwickelt. Aus den den Schwellenwerten entsprechenden „Relativen Empfindlichkeiten", die den durch das betreffende Feld hindurchgehenden Lichtmengen umgekehrt proportional sind, wurde der Quotient gebildet und ergab *D*. Über den Einfluß konstitutiver Momente auf das Desensibilisierungsvermögen ergaben diese Versuche kurz folgendes:

Ausgesprochene Desensibilisatoren finden sich nur in den Farbstoffklassen, denen das chinoide System als chromophore Gruppe gemeinsam ist, also besonders unter den Triphenylmethanfarbstoffen, Azinen und Oxazinen. Sämtliche untersuchte Thiazine — Gentianin, Methylenblau, Methylengrün, Bindschedlers Grün — wirken zwar sehr stark desensibilisierend, erzeugen aber einen starken chemischen Schleier. Reine Chinone desensibilisieren nur sehr schwach. Wir nehmen daher im Einklang mit Lüppo-Cramer an, daß der den Farbstoffen zugrunde liegende Typus des Chinonimins bzw. Chinondiimins von Bedeutung ist.

Dessen weiteren Ausführungen zu dieser Frage können wir allerdings nicht beipflichten[1]). Da die von ihm aufgefundenen Desensibilisatoren sämtlich Aminogruppen enthalten, macht er diese für die desensibilisierende Wirkung vor allem verantwortlich. Er versucht dafür den Beweis zu erbringen, indem er die NH_2-Gruppen des stark desensibilisierenden Phenosafranins partiell durch O bzw. OH-Gruppen ersetzt. Die so entstehenden Farbstoffe Safraninon und Safranol desensibilisieren nur noch sehr schwach bzw. gar nicht mehr. Aber aus einem derartigen Versuch würde bestenfalls zu folgern sein, daß sauerstoffhaltige Substituenten die Desensibilisierung hindern oder völlig hemmen, nicht aber, daß die verschwundenen Aminogruppen Träger der Desensibilisation sind. Wenn Lüppo-Cramer die NH_2-Gruppen, statt sie durch andere Substituenten zu ersetzen, völlig eliminiert hätte, würde er tatsächlich kein Verschwinden, sondern ein starkes Anwachsen der desensibilisierenden Wirkung bemerkt haben.

Dafür spricht eine große Anzahl von uns aufgefundener De-

[1]) Lüppo-Cramer, „Safranin-Verfahren", 2. Aufl., 1922, S. 129 ff.



sensibilisatoren, vor allem das Flavindulin, das ein substituentenfreies Ringsystem besitzt und unter den angegebenen Bedingungen eine hundertfach stärkere Wirkung entfaltet als Phenosafranin (Phenosafranin $D = 16$; Flavindulin $D = 1955$); ferner Neutralrot ($D = 177$) und Indulinscharlach ($D = 213$).

Auch das starke Desensibilisierungsvermögen einiger Oxazine ist unvereinbar mit der Auffassung Lüppo-Cramers; so des Capriblau ($D = 934$), das allerdings wegen seiner Neigung zur Schleierbildung praktisch kaum anwendbar ist, und ganz besonders des Nilblau 2 B ($D = 18000$), das die Safranine, deren Desensibilisierungsvermögen zwischen 15 und 30 liegt, hier tausendfach übertrifft.

Aus einer großen Anzahl derartiger Versuche, deren Aufführung anderen Ortes erfolgen wird, konnten wir diese Folgerungen ziehen:

Desensibilisierend wirken vor allem Farbstoffe, die Abkömmlinge des Chinonimins bzw. -diimins sind. Ein solcher Farbstoff wirkt um so stärker als Desensibilisator, je weniger Kernsubstituenten er besitzt. Der hemmende Einfluß der Substituenten wächst in folgender Reihe: $N(Alkyl)_2$; NH_2; Alkyl; OH(O), also in der Richtung von Basizität zur Azidität. Die Anwesenheit kondensierter Ringsysteme wirkt ähnlich hemmend wie Seitenketten.

Unsere Regel vom hemmenden Einfluß der Substituenten ergibt indes keinen Aufschluß über die desensibilisierende Wirkung einiger Thiobenzenylfarbstoffe (Thioflavin T, $D = 28$, Dianilgelb, $D = 11$). Ebenso erscheint das abnorm hohe Desensibilisierungsvermögen des Nilblau 2 B höchst merkwürdig.

Um den Einfluß der Badkonzentration auf die Desensibilisierung festzustellen, prüften wir eine Anzahl Farbstoffe bei mehreren Konzentrationen. Dabei ergab sich eine überraschende Gesetzmäßigkeit. Ordneten wir nämlich die zu untersuchenden Konzentrationen als Glieder einer gewissen geometrischen Reihe, so bildeten die entsprechenden Desensibilisationen eine Exponentialreihe, deren Konstanten von der Natur des betreffenden Desensibilisators abhängig waren. Ist z. B. c_1; d_1 irgendeine Konzentration mit der entsprechenden Desensibilisation, so werden, wenn wir die Konzentrationen als Glieder der geometrischen Reihe mit dem Faktor b wählen

$$C = c_1 \cdot b^n,$$

die Desensibilisation Glieder der Reihe

$$D = d_1^{(a^n)}.$$

Durch Eliminieren von n und einfache Umformung ergibt sich

$$\frac{\log a}{\log b} = \frac{\log \frac{\log D}{\log d_1}}{\log \frac{C}{c_1}}.$$

Den Quotienten $\frac{\log a}{\log b}$ nennen wir f; er läßt sich bestimmen, wenn von C; D außer c_1; d_1 noch ein weiteres Wertepaar c_2; d_2 bekannt ist. Durch Delogarithmieren erhalten wir

$$\log D = \left(\frac{C}{c_1}\right)^f \cdot \log d_1 .$$

Nun ist c_1; d_1 ein beliebiges Wertepaar, wählen wir $c_1 = 1\,n$, so ergibt sich für d_1 ein für den betreffenden Desensibilisator und Emulsion konstanter Wert, dessen log wir k nennen. Durch Einsetzen dieser Größen vereinfacht sich unsere Formel zu

$$\log D = C^f \cdot k .$$

f und k ermitteln wir aus 2 Wertepaaren nach den Formeln

$$f = \frac{\log \frac{\log d_1}{\log d_2}}{\log \frac{c_1}{c_1}},$$

$$k = \frac{\log d_1}{c_1{}^f}$$

für eine Anzahl Desensibilisatoren und erhielten:

Farbstoff	f	k
Methylgrün	0,379	31,5
Tritolusafranin . . .	0,301	15,4
Phenosafranin . . .	0,301	19,27
Rhodulinviolett . .	0,390	52,4
Diäthylsafranin . .	0,385	47,5
Neutralrot	0,240	20,4
Nilblau 2 B . . .	0,349	158,3
Flavindulin	0,233	28,—

Die ermittelten f und k wurden in die Formel

$$\log D = C^f \cdot k$$

eingesetzt und dienten der Bestimmung von D für alle geprüften Konzentrationen. In den niederen Werten stimmen die so berechneten D äußerst exakt mit den gefundenen überein, bei hohen



Konzentrationen bleiben die gefundenen stark hinter den berechneten Werten zurück, eine Tatsache, die sich unschwer als Sättigungserscheinung deutet. Wir behalten uns eine theoretische Auswertung des von uns gefundenen Zusammenhangs zwischen Desensibilisation und Badkonzentration vor.

Wir versuchten ferner festzustellen, ob die Form, in welcher die wirksame Lichtmenge eingestrahlt wird, von Einfluß auf den Desensibilisierungsgrad ist, indem wir die Komponenten i und t zunächst nach dem Gesichtspunkt des konstanten Produkts, sodann einzeln variierten. Als Desensibilisator benutzten wir Nilblau 2 B. Diese Versuche ergaben übereinstimmend, daß von einem gewissen Punkte ab die Desensibilisation mit wachsender Intensität rapid abnimmt, um dann wieder konstant zu werden. Die Belichtungszeit ist ohne Einfluß. Messen wir dagegen die Desensibilisation als Schwärzungsdifferenz von n- und d-Platte bei Einwirkung gleicher Lichtmengen, so ergibt sich mit wachsender Lichtmenge — gleichgültig, ob durch Zunahme von i oder t hervorgerufen — eine Abnahme von D. Diese Tatsache bedeutet nun nichts anderes als eine Verhärtung der Gradation durch den Desensibilisator; in diesem Sinne wirkten sämtliche geprüfte Desensibilisatoren, besonders ausgeprägt das Nilblau 2 b und Flavindulin.

Spektrographische Messungen ergaben, daß die Desensibilisation unabhängig von der Wellenlänge des wirksamen Lichtes ist, nur im Ultraviolett ergab sich durchweg eine starke Abnahme der desensibilisierenden Wirkung. Diese Erscheinung wird verwischt, wenn der Desensibilisator zugleich Sensibilisator ist oder eine selektive Filterwirkung ausübt. Es tritt dann für den betreffenden Wellenbereich eine Größe hinzu, die im ersten Fall gegen die Richtung, im zweiten Fall in der Richtung der Desensibilisation wirkt.

Wir werden anderes Ortes versuchen festzustellen, wie weit diese Tatsachen zu einer Korrektur der herrschenden Meinung über das Wesen der Desensibilisation veranlassen, ebenso wie weit durch sie die praktische Anwendungsmöglichkeit der Desensibilisatoren bereichert wird.

Berlin, Technische Hochschule, Photochemisches Laboratorium, im April 1924.

Bemerkungen zum Arbeiten mit dem Interferenzspektrometer nach Lummer-Gehrcke.

Von

G. Hansen.

Mit 4 Figuren im Text.

Bei allen Aufgaben der feineren Spektralanalyse, bei welchen es darauf ankommt, die nahe Umgebung einer Linie oder eines Linienkomplexes mit hoher auflösender Kraft zu untersuchen, kann man sich an Stelle des Strichgitters eines Apparates von hohem Gangunterschied der interferierenden Teilstrahlen bedienen; als solche kommen in Frage die „versilberte Luftplatte" nach Pérot-Fabry, das Stufengitter nach Michelson und die Lummerplatte. Man nimmt hier, gegenüber dem Rowlandgitter, den Nachteil eines geringen nutzbaren Spektralintervalles in Kauf, und kann dafür, gleiches Auflösungsvermögen vorausgesetzt, mit einem wesentlich einfacheren Aufbau und, in den meisten Fällen, einer größeren Lichtstärke arbeiten. Das Stufengitter hat bei gleichem Aufwand an Glasmaterial und gleichem Auflösungsvermögen nahezu das doppelte Dispersionsgebiet der Lummerplatte, muß aber, um voll ausgenützt werden zu können, mit durchaus parallelem Lichte benutzt werden. Es müssen also hier Fernrohre von geringer Öffnung und erstklassiger Korrektion zur Anwendung gelangen, ferner muß das Licht beim Eintritt in das Gitter bereits durch Vorzerlegung hinreichend monochromatisch gemacht sein. Hierdurch und durch die Anwendung eines engen Spaltes, an welchem Beugungserscheinungen auftreten, ist die geringere Lichtstärke gegenüber der Lummerplatte bedingt. Bei der Lummerplatte ist es unter besonders günstigen Umständen, wenn man nämlich ein sehr linienarmes Spektrum zu untersuchen hat, möglich, ohne jede Prismenanordnung zu arbeiten. Die Apparatur besteht dann lediglich aus Kollimator, Lummerplatte und Kamera. Der Kollimator dient der Bildbegrenzung. Die Spaltebene muß der Bildebene der Kamera konjugiert sein. Man kann dann durch Begrenzung des Spaltes in Richtung senkrecht zur Plattenebene erreichen, daß nur einige Ordnungen der zu untersuchenden Wellenlänge allein in das Bildfeld gelangen, vorausgesetzt, daß die im Spektrum zunächstliegende Linie genügend weit entfernt ist.

So kann man mit einem Minimum an optischen Elementen und mithin an Lichtverlusten arbeiten, und gelangt zu besonders kurzen Expositionszeiten.



Allerdings ist es nur mit einer wirklich planparallelen Glasplatte aus völlig homogenem Material möglich, zuverlässige Resultate zu erzielen. Ein Keilwinkel von $^1/_8''$ ist das Äußerste, was man an einer Platte zulassen darf, welche zu Präzisionsmessungen dienen soll. Schon diese Forderung ist nicht leicht zu erfüllen, noch schwieriger ist es, hinreichend schlierenfreies Glasmaterial zu erlangen. Bis vor nicht zu langer Zeit war eine einwandfreie Lummerplatte ein Zufallsresultat, und es ist daher verständlich, daß gelegentlich diesem so außerordentlich bequemen Instrument ein gewisses Mißtrauen entgegengebracht wurde.

In letzter Zeit hat sich aber die Firma Carl Zeiss systematisch mit der Herstellung solcher Platten beschäftigt, und es sind bereits eine ganze Reihe von Platten hergestellt worden, die durchaus

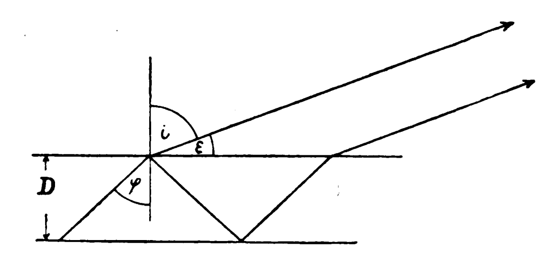


Fig. 1.

brauchbar für Präzisionsbestimmungen sind, es ließ sich auch bei genauester Prüfung weder ein Keilfehler noch eine Andeutung von Geistern feststellen.

Im folgenden sollen nun einige Erfahrungen mitgeteilt werden, die zur vollen Ausnutzung der Lummerplatte zu beobachten sind, und vielleicht noch nicht allgemein bekannt sein dürften.

1. Temperatur. Bei einigermaßen langen Expositionszeiten, besonders aber in den Fällen, wo es sich darum handelt, mehrere Aufnahmen nebeneinander auf einer Platte herzustellen, welche miteinander verglichen werden sollen, muß man den Umstand berücksichtigen, daß die Konstanten der Lummerplatte eine Funktion der Temperatur sind (siehe Fig. 1).

Es ändert sich einmal die Dicke D, aber auch der Brechungsindex n mit der Temperatur t. Wir geben kurz die Berechnung der Streifenverschiebung durch Temperaturänderung an. Wir betrachten einen Interferenzstreifen, hervorgerufen durch den Gang-

unterschied γ von Strahl zu Strahl. Es ist $2\,D \cdot n \cos\varphi = \gamma =$ const, oder

$$D^2(n^2 - \sin^2 i) = \text{const} = f(D, n, i),$$

wir bilden nun $\frac{df}{dt}$ und erhalten nach einiger Umformung und unter Berücksichtigung von $\frac{1}{D}\frac{dD}{dt} = \beta$, wo β den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Glases bedeutet:

$$\beta(n^2 - \sin^2 i) + n\frac{dn}{dt} = \sin i \cdot \cos i \frac{dn}{dt}.$$

Um einen Näherungswert für $\frac{dn}{dt}$ zu erhalten, benutzen wir die bekannte Beziehung: $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\varrho} = \text{const}$, wo ϱ die Dichte bedeutet.

Man erhält:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{6\varrho} \cdot \frac{d\varrho}{dt}(n^2 - 1)(n^2 + 2).$$

Wenn nun m die Masse, v das Volumen bedeutet, so ist

$$\varrho = \frac{m}{v} \quad \text{und} \quad \frac{d\varrho}{\varrho} = -\frac{dv}{v} = -3\frac{dD}{D},$$

also

$$\frac{1}{3\varrho}\frac{d\varrho}{dt} = -\frac{1}{D}\frac{dD}{dt} = -\beta.$$

Wir können $\sin i$ gleich 1 setzen, da wir mit $i \sim \frac{\pi}{2}$ arbeiten, und erhalten schließlich für Δi, die Streifenverschiebung bei der Temperaturänderung Δt, wenn wir noch den Winkelabstand zweier benachbarter Ordnungen $\overline{\Delta i}$ einführen

$$\frac{\Delta i}{\overline{\Delta i}} = -D\frac{n^2\sqrt{n^2-1}}{\lambda} \cdot \beta \cdot \Delta t.$$

Hieraus berechnet sich beispielsweise für einen speziellen Fall $\frac{\Delta i}{\overline{\Delta i}}$ zu $0{,}2 \cdot \Delta t$. Da der Ordnungsabstand 2 mm war, und auf 0,004 mm gemessen werden kann, so muß man die Temperatur auf $0{,}01^0$ während der Belichtungszeit konstant halten, wenn man nicht eine schädliche Verbreiterung erhalten will. Diese Konstanz muß nötigenfalls durch starkwandige Kästen oder durch Wasser erzielt werden, daß zwischen großen Vorratsgefäßen zirkuliert und den Plattenbehälter umspült.

2. Polarisation. Ein anderer Umstand, der gelegentlich das Auflösungsvermögen nicht voll zur Geltung kommen läßt, ist die Tatsache, daß das Reflexionsvermögen, und damit die Intensitätsabnahme von Strahl zu Strahl von dem Polarisationszustande des

Lichtes abhängt, das in die Platte gelangt. Je rascher diese Intensitätsabnahme erfolgt, desto geringer wird das Auflösungsvermögen sein. Man erhält daher bei Benutzung von unpolarisiertem Licht zwei sich überdeckende Bilder, von welchen das eine weniger scharfe Streifen liefert, als das andere. Dieses schärfere Bild rührt von dem Licht her, für welches das Reflexionsvermögen geringer ist, also für Polarisation parallel der Einfallsebene. Hier entstehen eine größere Anzahl von Teilstrahlen, die zur Erzeugung des Interferenzphänomens mit merklicher Intensität beitragen, so daß das Auflösungsvermögen größer sein muß, als für die andere Polarisationsrichtung. Dieser Unterschied ist besonders merklich bei Platten, welche ein richtiges Verhältnis von Länge und Dicke aufweisen, also mindestens 30 mal so lang wie dick sind. Eine größere Länge bringt bei den benutzbaren Ausfallswinkeln von 99—98° keine beträchtliche Steigerung des Auflösungsvermögens und kleinere Austrittswinkel kann man meist nicht benutzen, da sich in der Nähe des streifenden Austritts ein event. Fehler stark bemerkbar macht. Unzweckmäßig ist es, Platten mit einem Dickenverhältnis von weniger als 1 : 20 herzustellen, da dann das Auflösungsvermögen nur von der Länge abhängt und durch die große Dicke das Dispersionsgebiet unnötig verkleinert und damit die Verwendungsmöglichkeit der Platte stark beschränkt ist. Man muß also, wenn man das Auflösungsvermögen ausnutzen will, nur die günstige Polarisationsrichtung in die Platte eintreten lassen. Der Unterschied des Auflösungsvermögens für die beiden Polarisationsrichtungen läßt sich, analog dem Verfahren bei Koláček[1]), annähernd berechnen und dürfte bei langen Platten etwa 20 % sein.

Die Wirkung des Nikols läßt sich leicht beobachten, wenn man ohne Okular die Lummerplatte in Richtung der austretenden Strahlen betrachtet. In der ungünstigen Stellung der Polarisationsebene sieht man die ersten Strahlen nahe dem Prisma mit großer Intensität austreten, während gegen das Ende der Platte die Streifen fast verschwinden. Nach einer Drehung des Nikols werden die ersten Strahlen ganz erheblich dunkler und die Platte leuchtet bis zum Ende.

Es ergeben sich einige Konsequenzen für die Verwendung der Platten. Grundsätzlich soll nur Licht benutzt werden, das parallel der Einfallsebene polarisiert ist. Bei Beobachtung des Zeeman-

[1]) Annal. d. Phys. **39**. 1431. 1912.



effektes hat man also unter Umständen die Platte um 90° zu drehen oder man dreht die Polarisationsebene mit Hilfe einer Quarzplatte von geeigneter Dicke. In jedem Falle, wo man gekreuzte Dispersion benutzt, soll das Licht jeden einzelnen Apparat in dem günstigen Polarisationszustande durchsetzen. Ein Prismenmonochromator wirkt oft stark schwächend auf eine Komponente. Besonders bei Verwendung zweier gekreuzter Platten ist eine Quarzplatte zwischen den Lummerplatten einzuschalten, das Punktbild gewinnt dadurch an Reinheit und Schärfe.

3. Auswertung. Bezüglich der Auswertung der mit Lummerplatten gemachten Aufnahmen haben wir zwei wesentlich verschiedene Methoden zu unterscheiden, welche je nach den Umständen mehr oder weniger günstig erscheinen.

Die erste Methode[1]) benutzt die absoluten Werte der Austrittswinkel i. Wenn diese bekannt sind, kann man die Wellenlängendifferenz $d\lambda$ eines Trabanten gegen die benachbarte Hauptlinie berechnen nach:

$$d\lambda = (\sin i_1 - \sin i_2)\frac{\lambda}{\left(1 - n^2 + n\lambda\frac{dn}{d\lambda}\right)}. \qquad (1)$$

Man berechnet hier i aus dem Abstand korrespondierender Ordnungen symmetrisch zur Lummerplatte und aus der Bildweite der Kamera, welche genau bekannt sein muß.

Eine nicht planparallele Platte erzeugt Interferenzstreifen, welche im Endlichen liegen, und zwar ist diese Fokaldifferenz ein sehr empfindliches Kriterium für das Vorhandensein eines Keilfehlers.[2]) (Ein Keilwinkel von $^1/_3''$ bewirkt bei einer Platte von 4,5 mm Dicke ein Heranrücken der Interferenzstreifen auf 8 m.)

Die Formel (1) ist nur dann anwendbar, wenn die benutzte Lummerplatte keine oder eine nur sehr geringe Linsenwirkung besitzt. Man kann sich die Lummerplatte durch eine Linse ersetzt denken, welche mit dem Kameraobjektiv zusammen das abbildende optische System bildet. Da sich nun die Lummerplatte naturgemäß stets in einem gewissen Abstand vom Objektiv befindet, fällt die hintere Hauptebene des gesamten Systems keineswegs mit derjenigen des Kameraobjektivs zusammen. Die Bildweite läßt sich also nicht mit Hilfe der Brennweite und dem Abstand der Bildebene vom Brennpunkt berechnen, es muß die Lage der hinteren

[1]) v. Bayer, Physikal. Ztschr. **9**. 831. 1908.

[2]) E. v. d. Pahlen, Annal. d. Phys. **39**. 1567. 1912.

Hauptebene des Systems Lummerplatte—Kameraobjektiv bekannt sein. — Nur wenn der Abstand der Lummerplatte resp. ihrer Mitte vom Objektiv klein ist gegen die Brennweite desselben, lassen sich die absoluten Austrittswinkel i mit Hilfe der Brennweite berechnen. Für die Einstellung habe ich es praktisch gefunden, die Ränder des im allgemeinen weit geöffneten Spaltes mit den Interferenzstreifen gleichzeitig scharf abzubilden. Diese Einstellung läßt sich mit einem Fernrohr von schwacher Vergrößerung auch bei lichtschwachen Erscheinungen sehr sicher vornehmen; bei der Einstellung der langbrennweitigen Kamera hat man sich dann nur nach der Abbildung der Spaltränder zu richten.

Die Abweichung von der Planparallelität bringt noch einen anderen Übelstand mit sich, der unter Umständen die Meßgenauigkeit beeinträchtigen kann. Die Ebene, in welcher die Interferenzstreifen liegen, ist nur in einem kleinen Winkel gegen die Plattenebene, mithin auch gegen die optische Achse der Kamera geneigt. Liegt die Ebene im Unendlichen, so erscheinen gleichwohl alle Streifen gleichmäßig scharf in der Brennebene; je näher aber die Ebene an die Lummerplatte heranrückt, desto geringer ist die Anzahl der Streifen, welche auf der photographischen Platte gleichzeitig scharf erscheinen. Man kann demnach in einem solchen Falle nicht mehrere Ordnungen zur Auswertung heranziehen, wie es bei den zuletzt zu besprechenden Methoden notwendig ist. Unbequem ist auch, daß die Fokaldifferenz für Ordnungen mit Austrittswinkeln $i \sim \frac{\pi}{2}$ sehr groß wird.

Die zweite Methode benutzt den Winkelabstand zweier Ordnungen und das Dispersionsgebiet $\Delta\lambda$ in Wellenlängen gemessen

$$d\lambda = \frac{di}{\Delta i} \cdot \Delta\lambda. \tag{2}$$

Hier ist

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2 \sqrt{n^2 - 1}}{2D\left(1 - n^2 + n\lambda\,\frac{dn}{d\lambda}\right)}. \tag{3}$$

Es ergibt sich hier die Unannehmlichkeit, daß der Wert von Δi von Ordnung zu Ordnung stark abnimmt; man kann also nicht linear zwischen den Ordnungen interpolieren, sondern muß ein besonderes Verfahren zum Ausgleich dieser Veränderung einschlagen.

Eine Möglichkeit besteht in der Berücksichtigung höherer Glieder von di bei der Ableitung der Formel, so daß man einen Ausdruck von der Gestalt

$$d\lambda = di \cdot A + di^2 \cdot B + di^3 \cdot C + \ldots$$

gewinnt, wo $A, B, C \ldots$ Funktionen von Δi und den Plattenkonstanten sind. Dieser Weg wurde von Galli und Försterling[1]) eingeschlagen. Die betreffende Formel lautet in der obigen Form:

$$d\lambda = di\left[\pm \frac{\Delta\lambda}{\Delta i} + \Delta i \cdot \frac{\Delta\lambda \cdot D}{f^2 \lambda \sqrt{n^2 - 1}}\right] - di^2 \left(\frac{\Delta\lambda \cdot D}{f^2 \lambda \sqrt{n^2 - 1}}\right).$$

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Försterling habe ich sie numerisch geprüft. Es zeigte sich, daß Abweichungen an $d\lambda$ von 1 % des Dispersionsgebietes vorkommen können. Berücksichtigt man das dritte Glied, so wird die Rechnung wesentlich umständlicher.

Eine weitere Möglichkeit besteht, wie v. Baeyer[2]) andeutet, in einem graphischen Ausgleichsverfahren. Für genaueste Messungen ist aber wohl eine numerische Interpolation vorzuziehen.

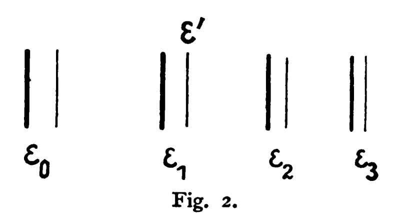


Fig. 2.

Denkt man sich die Wellenlänge λ als Funktion der Ausfallswinkel ε — wir schreiben im folgenden ε für $\pi/2 - i$ — aufgetragen, so erhält man eine Kurve $\lambda = F(\varepsilon)$. Nur für den Fall, daß $F(\varepsilon)$ eine Gerade ist, hätten wir analog Gl. (2)

$$d\lambda = \Delta\lambda \frac{\varepsilon' - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1},$$

wo ε' den Winkel des Trabanten, ε_2 und ε_1 die Winkel zweier benachbarter Ordnungen der Wellenlänge λ bedeuten. Für die Lummerplatte trifft dies nicht zu; wir müssen schreiben

$$d\lambda = \Delta\lambda \cdot \varphi(\varepsilon). \qquad (4)$$

Zur Bestimmung dieser Funktion $\varphi(\varepsilon)$ verwenden wir die dem Intervall $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ benachbarten Ordnungen der gleichen Wellenlänge. Über die Eigenschaft der Funktion $\varphi(\varepsilon)$ läßt sich von vornherein folgendes sagen.

[1]) Galli und Försterling, Phys. Zeitschr. 18. 155. 1917. In der Endformel auf S. 156 ist ein Vorzeichen verdruckt; sie muß lauten:

$$d\lambda = \frac{\lambda^2}{2D}(q\mu - p)P + \tfrac{1}{2}\frac{f_1^2}{f_2^2}\frac{S_H^2}{f_0^2}Q(\mu + \mu^2).$$

[2]) l. c. S. 832.

Es mag in Fig. 2, welche vier Ordnungen einer Wellenlänge λ mit einem Trabanten der Wellenlänge $\lambda + d\lambda$ darstellt, ε' der Winkel dieses Trabanten sein, der zu der Hauptlinie ε_1 gehört. Es müßte hier $\varphi(\varepsilon')$ offenbar ein echter Bruch werden. Denken wir uns den Trabanten mit ε_2 zusammenfallend, so daß $\varepsilon' = \varepsilon_2$ wäre, so muß $\varphi(\varepsilon') = \varphi(\varepsilon_2) = 1$ sein. Für $\varphi(\varepsilon_3)$ würden wir 2 erhalten müssen.

Zur Berechnung von $\varphi(\varepsilon)$ gehen wir aus von dem Wert für den Gangunterschied zweier konsekutiver Strahlen

$$\gamma = 2D \cdot n \cdot \cos\varphi = 2D\sqrt{n^2 - \cos^2\varepsilon}.$$

Die Bedingung für Helligkeit ist $\gamma = h\lambda$, wo h eine ganze Zahl, die Ordnungszahl bedeutet. Für zwei verschiedene Ordnungen derselben Wellenlänge λ_0 haben wir also

$$h\lambda_0 = 2D\sqrt{n^2 - \cos^2\varepsilon_0},$$

$$\lambda_0(h+p) = 2D\sqrt{n^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_p)}. \tag{5}$$

Halten wir dagegen die Ordnungszahl konstant und gehen von λ_0 zu $\lambda_0 + q$ über, so ist die Änderung des Brechungsexponenten zu berücksichtigen und es folgt unter Vernachlässigung höherer Glieder

$$h(\lambda_0 + q) = 2D\sqrt{\left(n_0 + \frac{dn}{d\lambda}q_2\right)^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)}$$

$$= 2D\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)} + \frac{2D\frac{dn}{d\lambda}n_0 q}{\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)}}.$$

Hieraus ergibt sich für q

$$q = \left(\frac{2D}{h}\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)} - \lambda_0\right)\frac{h\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)}}{h\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)} - n_0\frac{dn}{d\lambda}\cdot 2D} \tag{6}$$ [1]

---

[1]) Anders geschrieben:

$$= \frac{2D\left(\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)} - \sqrt{n_0^2 - \cos^2\varepsilon_0}\right)\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)}}{h\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)} - n_0\frac{dn}{d\lambda}2D}. \tag{7}$$

Diese Gleichung liefert mit Hilfe einiger Vernachlässigungen die Gl. (1) zur Berechnung der Wellenlängendifferenz

$$q = \frac{\lambda_0\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)}\left(\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)} - \sqrt{n_0 - \cos^2\varepsilon_0}\right)}{\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)}\sqrt{n_0^2 - \cos^2\varepsilon_0} - n_0\lambda_0\frac{dn}{d\lambda}}$$

$$= \frac{\lambda_0([\cos^2\varepsilon_0 - \cos^2\varepsilon_q] - \varepsilon_q\sin\varepsilon_0\cos\varepsilon_0)}{n_0^2 - 1 - n_0\lambda_0\frac{dn}{d\lambda}}.$$

Setzt man endlich nochmals $\cos\varepsilon_0 = 1$, und schreibt man in Gl. (1) für $\sin i_1 - \sin i_2$, $\cos i \cdot di = \sin\varepsilon \cdot d\varepsilon$, so sind beide Gleichungen identisch.

Diese Gleichung schreiben wir noch abgekürzt in der Form:

$$q = \chi^{(\varepsilon)} \cdot \psi(\varepsilon, \lambda),$$

wo

$$\chi(\varepsilon) = \frac{2D}{h}\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)} - \lambda_0,$$

und

$$\psi(\varepsilon, \lambda) = \frac{h\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)}}{h\sqrt{n_0^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)} - n_0 \frac{dn}{d\lambda} \cdot 2D}.$$

Um den Wert von q zu erhalten, der dem Dispersionsgebiet entspricht, haben wir in Gl. (6) ε_q dem ε_p gleichzusetzen, welches sich aus Gl. (5) für $p = 1$ ergibt.

Gl. (5) schreiben wir

$$p\frac{\lambda_0}{h} = \frac{2D}{h}\sqrt{n^2 - \cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_p)} - \lambda_0$$

und erhalten aus Gl. (6)

$$\bar{q} = \frac{p\lambda_0}{h} \cdot \frac{h\sqrt{(\varepsilon_p)}}{h\sqrt{(\varepsilon_p)} - n_0 \frac{dn}{d\lambda} 2D} = \Delta\lambda \text{ für } p = 1. \qquad (8)$$

Um auf die Form der Gl. (3) zu kommen, schreiben wir

$$\bar{q} = \frac{\lambda_0\sqrt{(\varepsilon_p)}}{h\sqrt{(\varepsilon_p)} - 2Dn_0\frac{dn}{d\lambda}}$$

$$= \frac{\lambda_0^2\sqrt{(\varepsilon_p)}}{2D\left(\sqrt{(\varepsilon_0)}\sqrt{(\varepsilon_p)} - \lambda_0 n_0 \frac{dn}{d\lambda}\right)} \qquad (9)$$

die genaue Form zur numerischen Berechnung von $\Delta\lambda$.

Wir wollen nun zunächst Gl. (6) in eine zur Interpolation brauchbare Form bringen. Es läßt sich zeigen, daß der Bestandteil

$$\frac{h\sqrt{}}{h\sqrt{} - n_0\frac{dn}{d\lambda}2D} = \psi(\varepsilon, \lambda)$$

merklich konstant ist neben

$$\frac{2D}{h}\sqrt{} - \lambda_0 = \chi(\varepsilon).$$

Bilden wir

$$dq = \psi\frac{\partial\chi}{\partial\varepsilon}d\varepsilon + \frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon}\chi\, d\varepsilon + \chi\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}d\lambda$$

und bestimmen die Größenordnung der Faktoren von $d\varepsilon$ und $d\lambda$ für einen häufig vorkommenden Fall $n = 1{,}5$, $D = 0{,}5 \cdot 10^8$ A.-E., $\lambda = 4 \cdot 10^{-3}$, $\frac{dn}{d\lambda} = -10^{-5}$, so ergeben sich folgende Werte:

$$\frac{\partial \chi}{\partial \varepsilon} = 120, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} = 2{,}5 \cdot 10^{-6},$$

ferner $\psi = 1{,}05$ und $0 < \chi < 1$. Es kann also, wenn eine Meßgenauigkeit von nicht mehr als $0{,}01\,^0/_0$ erreicht werden soll, $\psi =$ const gesetzt werden.

$$q = \left(\frac{2D}{h}\sqrt{} - \lambda_0\right) \cdot \psi.$$

Es soll sich also nach dieser Gleichung die Wellenlängendifferenz q zweier Interferenzstreifen mit dem Winkelabstand ε_q berechnen lassen. Indem wir für $-\cos^2(\varepsilon_0 + \varepsilon_q)$ schreiben

$$\sin\varepsilon_0 \cos\varepsilon_0 \left(\sin 2\,\varepsilon_q - \frac{\cos\varepsilon_0}{\sin\varepsilon_0}\cos^2\varepsilon_q - \frac{\sin\varepsilon_0}{\cos\varepsilon_0}\sin^2\varepsilon_q\right)$$

und nach Potenzen von ε_q entwickeln, erhalten wir:

$$q = \left(\frac{2D}{h}\sqrt{n^2 - \varepsilon_q \cdot 2\sin\varepsilon_0\cos\varepsilon_0 + \varepsilon_q^{\,2}(\cos^2\varepsilon_0 - \sin^2\varepsilon_0) - \cos^2\varepsilon_0 + \ldots} - \lambda_0\right) \cdot \psi$$

und mit den Bezeichnungen

$$K_1 = 2\sin\varepsilon_0\cos\varepsilon_0\,\frac{4D^2}{h^2}; \qquad K_2 = (\cos^2\varepsilon_0 - \sin^2\varepsilon_0)\,\frac{4D^2}{h^2};$$

$$K_3 = \frac{2D}{h}\sqrt{n^2 - \cos^2\varepsilon_0} = \lambda_0$$

als Resultat

$$q = \left(\sqrt{\varepsilon_q K_1 + \varepsilon_q^{\,2} K_2 + K_3^{\,2}} - K_3\right) \cdot \psi = f(\varepsilon_q) \cdot \psi. \tag{10}$$

Zur Berechnung der Wellenlängendifferenz $q = d\lambda$ eines Streifens gegen die nächste Hauptlinie mit kleinerem Winkel haben wir, wenn ε_q der Winkel des Trabanten gegen ε_0, ε_p derjenige der Hauptlinie ist

$$d\lambda = \left(f(\varepsilon_q) - f(\varepsilon_p)\right)\psi \tag{11}$$

oder nach Gl. (8) $$d\lambda = \psi f(\varepsilon_q) - p \cdot \Delta\lambda. \tag{12}$$

Wir haben noch nachzuweisen, daß Gl. (12) gleichbedeutend mit Gl. (4) ist. Das erkennt man, wenn man in Gl. (11) für ψ schreibt $\Delta\lambda\,\frac{h}{\lambda_0}$; dann ist

$$d\lambda = \Delta\lambda \cdot \varphi(\varepsilon).$$

Die Berechnung der Konstanten K_1, K_2, K_3 kann nun nicht nach den oben angegebenen Beziehungen erfolgen, da die Größen ε_0 und h für diesen Zweck nicht hinreichend genau bekannt sind.

Im Anschluß an die bei Gl. (4) angestellte Überlegung greifen wir zur Berechnung der Konstanten aus den ε_p, welche zu ver-

schiedenen Ordnungen der gleichen Wellenlänge gehören, auf Gl. (5) zurück:

$$p\frac{\lambda_0}{h} = \frac{2D}{h}\sqrt{(\varepsilon_p)} - \lambda_0 = \chi(\varepsilon_p)$$

oder, da $\chi(\varepsilon_p)$ von der gleichen Form ist, wie $\chi(\varepsilon)$,

$$p\frac{\lambda_0}{h} = \sqrt{\varepsilon_p K_1 + \varepsilon_p^2 K_2 + K_3^2} - K_3 = f(\varepsilon_p).$$

Aus dieser Gleichung lassen sich die K nun berechnen, denn

$$\frac{\lambda_0}{h} = \frac{\lambda^2}{2D\sqrt{n^2 - \cos^2 \varepsilon_0}}$$

ist bekannt, für ε_0 ist ein mittlerer Wert einzusetzen, der nur angenähert richtig zu sein braucht. Die Gleichung muß erfüllt werden für $p = 0, 1, 2, 3$ und vier aufeinander folgende Ordnungen derselben Wellenlänge mit den Winkeln ε_p, wo für $p = 0$ auch ε_p verschwinden muß.[1]) Wichtig ist, daß bei dieser Art der Messung die Bildweite der Kamera nicht genau bekannt zu sein braucht, während bei den anderen Auswertungsmethoden diese Bildweite eine ausschlaggebende Rolle spielt. Es können z. B. für die ε die auf der Platte gemessenen Abstände in Millimetern eingesetzt werden.

Die numerische Berechnung kann geschehen nach dem Schema:

$$\begin{aligned} K_1\delta &= 2(3\alpha_2 - \beta_1)\cdot\left(\frac{\lambda_0}{h}\right)^2, &\text{wenn}\quad -\alpha_1 &= \varepsilon_2 - 2\varepsilon_1, \\ K_2\delta &= 2(\beta_1 - 3\alpha_1)\cdot\left(\frac{\lambda_0}{h}\right)^2, & \alpha_2 &= \varepsilon_2^2 - 2\varepsilon_1^2, \\ 2K_3 &= \varepsilon_1(K_1 + \varepsilon_1 K_2), & -\beta_1 &= 2\varepsilon_3 - 3\varepsilon_2, \\ \delta &= \alpha_2\beta_1 - \alpha_1\beta_2, & \beta_2 &= 2\varepsilon_3^2 - 3\varepsilon_2^2. \end{aligned}$$

Dieses Verfahren kann mit der gleichen Berechtigung auch zur Auswertung von Interferenzpunktaufnahmen Anwendung finden. Man muß sich nur eine möglichst geradlinig verlaufende Punktfolge zur Messung auswählen.

Das Dispersionsgebiet berechnet sich bei Aufnahmen mit einer Platte aus Gl. (9). Bei Anwendung zweier gekreuzter Platten hängt das, in die Gl. (12) einzusetzende Dispersionsgebiet von der Orientierung der Platte im Meßkomparator ab. Es ist am zweckmäßigsten, die Platten so zu wählen, daß die Dispersionsgebiete sich um 10—15 % unterscheiden, dann tritt auch bei Trabantenabständen, welche ein Vielfaches vom Dispersionsgebiet betragen, kein Überdecken der verschiedenen Ordnungen ein. Es ergibt sich

[1]) Wenn aus irgendwelchen Gründen von vier aufeinanderfolgenden Ordnungen eine oder einige zur Messung ungeeignet erscheinen, kann man für p auch andere Werte o, i, j, k wählen. Das Rechenschema ist dann entsprechend abzuändern.

dann ein Punktbild wie Fig. 3.[1]) Das nutzbare Dispersionsgebiet wird ein Vielfaches desjenigen einer einzelnen Platte, die Dispersion ist auf etwa das Anderthalbfache vergrößert.

Fig. 3.

Die Messung geschieht in der Weise, daß die Platte im Komparator mit der Diagonalrichtung, der Verbindungslinie je zweier gegenüberliegenden Hauptpunkte, parallel zur Schlittenführung justiert wird. Es werden also so die Projektionen der Nebenpunkte auf diese Richtung gemessen. Das Dispersionsgebiet ist dann nach Fig. 4 zu berechnen als

$$\overline{\Delta\lambda} = \Delta\lambda_2\left(1 - \frac{A}{B}\,\mathrm{tang}\,\varphi\right),$$

wenn $\Delta\lambda_1 < \Delta\lambda_2$. In Fig. 4 bedeuten D: Dispersionsrichtung, in welcher ein Hauptpunkt mit den dazugehörigen Nebenpunkten liegt, H: Hauptpunkte, T: Trabant. Um tang φ zu messen, justiert man die Platte mit der Dispersionsrichtung senkrecht zur

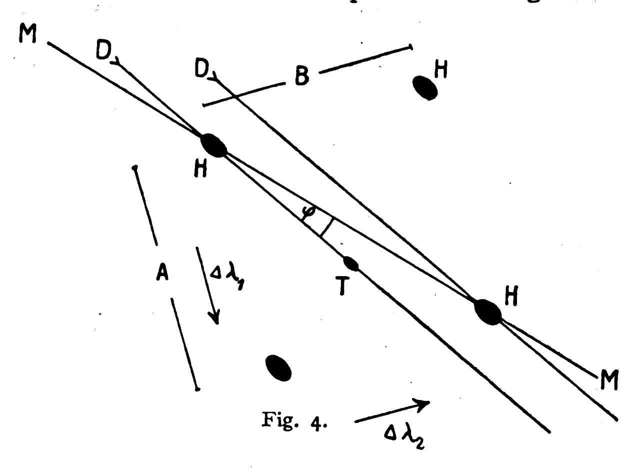


Fig. 4.

Schlittenführung des Komparators und mißt den senkrechten Abstand zweier Dispersionslinien.

[1]) Diese zeigt schematisch 9 Punkte mit je drei Trabanten in den darunter angedeuteten Abstandsverhältnissen. Die Dispersionsgebiete verhalten sich in der Figur etwa wie 4 : 5. Bei Anwendung nur einer Platte würde Trabant 1 mit der vorhergehenden Hauptlinie zusammenfallen, ebenso wie die Trabanten 2 und 3 je zweier aufeinanderfolgenden Ordnungen einander überdecken würden.

Es ist noch zu untersuchen, welche Genauigkeit sich nach dem angegebenen Verfahren bei der Auswertung erreichen läßt. Maßgebend für die Genauigkeit ist einmal die genaue Berechnung von $\Delta\lambda$ aus den Plattenkonstanten und andrerseits die Bestimmung der ε' und ε_p durch Ausmessung einer photographischen Aufnahme. Die Genauigkeit, welche sich bei dieser Ausmessung erreichen läßt, ist abhängig von dem Vergrößerungsmaßstab, in welchem die Aufnahme gemacht wurde, von der Größe des Plattenkorns, der Schärfe der Interferenzen und der Art der Auswertung. Bei einigermaßen lichtstarken Erscheinungen, welche das Photographieren bei nicht zu kurzer Brennweite gestatten, ist es möglich, eine derartige Meßgenauigkeit zu erzielen, daß der Fehler von $\Delta\lambda$ ebenfalls in Betracht kommt. Zur Berechnung des Dispersionsgebietes nach Gl. (9a) braucht man die Plattendicke, die Wellenlänge, den Brechungsindex und die Dispersion des Glases. Die ersten drei Größen lassen sich stets ohne Schwierigkeit so genau bestimmen, daß der von ihnen gelieferte Beitrag zum Gesamtfehler $^1/_2\,^0/_{00}$ nicht übersteigt. Die Dispersion muß auf $1\,^0/_0$ genau bestimmt werden, damit der Gesamtfehler unter $1\,^0/_{00}$ bleibt.

Zusammenfassung.

Es wird auf einige Punkte hingewiesen, die zu beachten sind, wenn die Leistungsfähigkeit der Lummerplatte ausgenutzt werden soll. Die Temperatur muß sorgfältig konstant gehalten werden, die Polarisationsrichtung des Lichtes, welches in die Platte gelangt, soll der Einfallsebene parallel sein. Die Methoden zur Auswertung der mit Lummerplatten gewonnenen Aufnahmen werden zusammengestellt und es wird ein numerisches Interpolationsverfahren angegeben.

Für wertvolle Anregungen bin ich Herrn Geh.-Rat Wien und Herrn Prof. Försterling für die bereitwillige Überlassung von Lummerplatten der Firma Carl Zeiss, Jena, zu größtem Dank verpflichtet.

Jena, Physikal. Institut der Universität. Dezember 1923.

Über die Photochlorierung aliphatischer Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff.

Von

Alfred Benrath und Eduard Hertel.

Will man photochemische Reaktionen in Lösungen vornehmen, so muß das Lösungsmittel beträchtliche Mengen der reagierenden Stoffe auflösen, indifferent gegen diese Stoffe und gegen das wirksame Licht und durchlässig für einen möglichst großen Spektralbereich sein. Für Photochlorierungen entspricht der Tetrachlorkohlenstoff diesen Anforderungen in weitgehendem Maße.

Zwar behauptet Plotnikow[1]), beim Belichten von chlorhaltigem Tetrachlorkohlenstoff zeige sich eine „periodische Lichtreaktion", und es verschwinde das Chlor bis zu 25%, aber diese Angaben sind schon von H. Grüss[2]) widerlegt worden, indem gezeigt werden konnte, daß völlig gereinigter Tetrachlorkohlenstoff nicht als Akzeptor für Chlor wirkt. Als die Arbeit von Grüss erschien, hatten wir ähnliche Versuche beendet, deren Veröffentlichung nicht unzweckmäßig ist, weil sie die Angaben von Grüss nicht nur bestätigen sondern in wesentlichen Punkten auch ergänzen.

Zunächst wurde ungereinigter, käuflicher Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor versetzt und belichtet. Der Chlortiter nahm beständig mit fortschreitender Belichtung ab:

Zeit in Stunden:	0	2	5,5	6,5	7,5
Cl_2-Gehalt in Millimol:	12,08;	11,5;	9,87;	9,56;	9,47.

Der reinste von Kahlbaum bezogene Tetrachlorkohlenstoff enthielt keinen Schwefel und bestand alle Proben auf seine Reinheit[3]).

Auch bei den Versuchen, die mit diesem angestellt wurden, zeigte sich eine Abnahme des Chlorgehaltes:

Zeit in Stunden:	0	0,5	1	2,5	6
Millimol Cl_2:	13,42	13,45	13,26	12,9	11,35.

Als Verunreinigung zeigte sich ein beträchtlicher Wassergehalt. Um das Wasser zu entfernen, behandelten wir den Tetrachlorkohlen-

1) Ztschr. Phot. **19**. 22. (1920). **21**. 137. (1922).

2) Ztschr. El. Ch. **29**. 144. (1923).

3) Margosches, Samml. chem. techn. Vortr. **10**. 4—7.

stoff längere Zeit am Rückflußkühler, etwas unter seiner Siedetemperatur, mit metallischem Natrium und destillierten ihn dann ab. Mit dem so getrockneten Produkt ergaben sich bei der Belichtung folgende Werte:

Zeit in Minuten:	0	45	90	180	240
Millimol Cl_2:	5,66	5,55	5,58	5,33	5,21.

Bei noch sorgfältigeren Trocknung und längerer Belichtung ergaben sich folgende Zahlen:

Zeit in Stunden:	0	5	10,5	15	18
Millimol Cl_2:	17,52	17,12	16,85	17,4	17,7.

Die Chlorkonzentration nahm also zuerst ab und dann wieder zu, wobei die Anfangskonzentration überschritten wurde.

Ein Gehalt an Wasser konnte nicht der Grund für die Abnahme des Chlortiters sein, da frische Natriumstücke auch in der Wärme keinen Wasserstoff mehr entwickelten Es war aber möglich, daß sich ungesättigte oder Wasserstoff enthaltende Verbindungen in dem Tetrachlorkohlenstoff befanden. Um diese zu zerstören, behandelten wir den Kahlbaumschen Tetrachlorkohlenstoff tagelang am Rückflußkühler in der Siedehitze mit Chlor. Nach dieser Behandlung wurde das aufgelöste Chlor durch Kochen ausgetrieben. Dann wurde die Flüssigkeit einige Stunden mit Salpetersäure durchgeschüttelt, die Salpetersäure mit Soda neutralisiert, und die wäßrige Lösung von dem Tetrachlorkohlenstoff geschieden. Der gut ausgewaschene Tetrachlorkohlenstoff stand dann zum Trocknen 2 Tage lang über Calciumchlorid, wurde abdestilliert und in einen sorgfältig getrockneten Destillationsapparat übergefüllt. In diesem wurde er wochenlang mit mehrmals erneuertem Natrium behandelt und über Natrium abdestilliert. Der so gereinigte Tetrachlorkohlenstoff ging bei 76,1° über.

Wurde eine Lösung von Chlor in diesem reinen Tetrachlorkohlenstoff belichtet, so nahm der Chlortiter überhaupt nicht ab, sondern sofort zu, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Zeit in Stunden:	0	3	6	20	24
Millimol Cl_2:	9,425	9,925	10,36	12,0	12,48
Zeit in Stunden:	0	3	20	30	
Millimol Cl_2:	8,26	8,36	9,56	10,55	

Die Belichtungsgefäße faßten 7,5 ccm.

Der Titer änderte sich also um etwa 0,1 Millimol pro Stunde. Schließlich wurde gereinigter und absolut trockener Tetrachlor-

kohlenstoff ohne Chlorzusatz belichtet, und im Laufe mehrerer Tage entwickelten sich merkliche Mengen von Chlor. Welches Zersetzungsprodukt dabei entsteht, konnte nicht ermittelt werden. Da aber viele Reaktionen im Licht ähnlich verlaufen wie bei hohen Temperaturen, so könnte man vermuten, daß Hexachloräthan oder Tetrachloräthylen gebildet werden.

Da nach Noddacks Versuchen[1]) das Trichlormonobrommethan unter der Einwirkung der Strahlen, welche der bei 335 $\mu\mu$ beginnenden Absorptionsbande entsprechen, im Sinne der Gleichung:

$$2\,CCl_3Br + h\nu = C_2Cl_6 + Br_2\,,$$

zerlegt wird, so sollte man vermuten, daß das Tetrachloräthan in analoger Weise zersetzt werde:

$$2\,CCl_4 + h\nu = C_2Cl_6 + Cl_2\,.$$

Diese Reaktion kann aber nur im äußersten Ultraviolett vor sich gehen, für dessen Strahlen der Tetrachlorkohlenstoff nicht durchlässig ist.[2])

Obwohl damit bewiesen ist, daß der Tetrachlorkohlenstoff gegen das Licht der Quarzlampe nicht völlig indifferent ist, so wurde er doch als Lösungsmittel in den Systemen verwendet, die wir untersucht haben, weil die in Betracht kommenden Prozesse schnell verliefen, so daß die Chlorabspaltung die Grenze der Versuchsfehler nicht überschritt.

Die Chlorierung wurde in Glasgefäßen ausgeführt, so daß die blauen und violetten Strahlen, so weit sie vom Chlor absorbiert werden[3]), zur Wirkung kommen. Da die Auflösungen von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff intensiv gelb gefärbt sind, so konnte der Chlorverbrauch kolorimetrisch verfolgt werden. Zur Verwendung kam das Autenrieth-Königsbergersche Kolorimeter. Der Keil war mit einer Lösung von Chlor bekannten Gehaltes gefüllt, die ihren Titer während der Zeit, über welche sich die Versuche erstreckten, nicht veränderte.

Photochlorierung gesättigter aliphatischer Verbindungen.

1. Chloroform.

Die Abnahme des Chlorgehaltes setzte erst nach Ablauf einer Induktionsperiode von etwa 30 Minuten ein. Nur 70% der Chlor-

---

[1]) Ztschr. El. Ch. **27**. 359. (1921).

[2]) Massol u. Faucon, C. (1915) I. 1157.

[3]) v. Halban, Ph. Ch. **103**. 71. (1922).

menge, die für die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff im Sinne der Gleichung

$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl$$

nötig ist, wurde verbraucht. Ein Gleichgewicht zwischen den Komponenten des Systems stellt sich nicht ein, denn in einer Lösung von Chlorwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff bildet sich beim Belichten keine Spur von Chlor. Man könnte daher versucht sein, neben der einfachen Chlorierung eine Kernsynthese anzunehmen, die etwa zum Hexachloräthan führte. Direkt nachzuweisen waren diese Produkte nicht.

2. Symmetrisches Tetrachloräthan

wurde innerhalb von drei Stunden von Chlor nicht angegriffen.

3. Essigsäure.

Von Kahlbaum gelieferter Eisessig wurde zunächst über Permanganat und dann mehrmals über Phosphorpentoxyd destilliert. Die bei 118° übergehende Fraktion wurde so lange fraktioniert zur Kristallisation gebracht, bis der Schmelzpunkt 16,7°—16,8° betrug. In dieser Weise bereiteter Eisessig entfärbte Permanganatlösung nicht mehr und konnte als wasserfrei angesehen werden.

Belichtet wurden Lösungen, die etwa 0,05 g Chlor auf 10 g Lösung enthielten und dem Chlorgehalt entsprechend 0,5, 1,0 oder 2,0 äquivalente Essigsäure.

Da die Essigsäure von den äußersten ultravioletten Strahlen nach dem Schema

$$CH_3COOH = CO_2 + CH_4$$ [1]

zersetzt wird, so wurde eine dicke Glasplatte in den Strahlengang eingeschaltet.

Die Induktionszeit war um so kürzer, je sorgsamer alle Bestandteile des Systems gereinigt waren.

Nach dem Ablaufe der Induktionszeit setzt die Chlorierung ein und verläuft unter Befolgung eines eigenartigen logarithmischen Gesetzes von der Form

$$p_t - p_o = k \cdot \ln t,$$

wenn p_o den prozentualen Umsatz zu Beginn der Reaktion, p_t den zur Zeit t gemessenen Umsatz und k eine Konstante bedeutet.

Der prozentuale Umsatz schreitet also dem Logarithmus der Belichtungsdauer proportional fort.

[1]) Kailan, M. 34. 1209. (1913).

Diesem Ausdruck kommt zunächst nur die Bedeutung einer empirischen Formel zu. Eine theoretische Ableitung gelang uns nicht.

Nur ein Äquivalent Wasserstoff wird substituiert. In der Tat bildet sich Monochloressigsäure, die nach der Beendigung der Umsetzung aus der Lösung auskristallisiert, wenn man das Lösungsmittel abgedampft hat. Der Schmelzpunkt wurde zu 63° festgestellt. Allerdings scheint sich bei länger andauernder Belichtung eine andere, in Tetrachlorkohlenstoff schwerlösliche Form[1]) zu bilden, da sich im Laufe eines Tages Kristalle abscheiden. Diese lösen sich beim Erhitzen wieder auf und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt nur Monochloressigsäure übrig.

Di- und Trichloressigsäure entstanden nur langsam. Auch nahm Monochloressigsäure in 9 Stunden während der Belichtung kein Chlor auf, wohl aber zeigte sich nach 5 Stunden die oben beschriebene Kristallbildung an den Wänden des Reaktionsgefäßes. Die Tatsache, daß sich fast nur das Monosubstitutionsprodukt bildet, steht im Einklang mit der Feststellung R. Hoffmanns, der fand, daß bei 120° im direkten Sonnenlichte die Essigsäure hauptsächlich in Monochloressigsäure übergeht.[2])

Tabelle 1.

0,047 g Cl_2, 0,034 g Essigsäure.

a	t	c	p	$\frac{p_t - p_0}{\log t}$
0	—	5	0	—
15	1	20	13	—
20	2	30	21	33
25	3	38	28,5	37
30	4	46	35,5	39
35	5	51	40	42
40	6	56	44	42
45	7	59	46,5	42
50	8	61	48,5	42
65	11	65	52	39
80	14	69	55,5	39
100	18	74	60	39
125	23	80	65	40
155	29	88	72	42
180	34	95	78	44
200	39	100	83	45
∞	∞	113	96	—

[1]) Pickering Soc. **97**. 2069. (1910).

[2]) R. Hoffmann, Ann. **102**. 1. (1857).

In sämtlichen Tabellen bedeutet a die seit dem Beginn des Versuches verstrichene Zeit in Minuten, t die nach der Beendigung der Induktionszeit verflossene Zeit in beliebigen Einheiten, c die am Kolorimeter abgelesenen Teilstriche, p den Umsatz des Chlors in Prozent. p_0 ist der Umsatz am Ende der Induktionszeit, p_t derjenige zur Zeit t.

Die Induktionszeit betrug nur 5 Minuten. Das logarithmische Gesetz ist gut erfüllt, wie aus der ausreichenden Konstanz der letzten Kolumne hervorgeht.

4. Acetylchlorid.

Das Kahlbaumsche Präparat vom Siedepunkt 51° wurde ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

Tabelle 2.

0,0505 g Cl_2, 0,0135 g Acetylchlorid.

a	t	c	p	$\frac{p_t - p_0}{\log t}$
0		−3	0	
10		−3	0	
20		0	10	
37		5	24	
47	1,7	15	51,5	83
57	2,7	23	73,5	89
65	3,5	26	82	88
76	4,6	28	88	85
85	5,5	30	92	
100	7	30	92	
110	8	31	95,5	
130	10	32	98	
165	13,5	33	100	

Bei dem Acetylchlorid liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Essigsäure. Nach einer kurzen Induktionszeit setzt die Reaktion ein, verläuft quantitativ nach dem logarithmischen Gesetz, bis ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt ist und kommt dann fast zum Stillstand. Monochloracetylchlorid verhält sich dem Chlor gegenüber nahezu indifferent.

5. Isobuttersäure.

Zur Verwendung kam Isobuttersäure von Merck. Sie wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet, dann fraktioniert, und bei 154,2° (759 mm) konstant übergehende Fraktion gebraucht.

Tabelle 3.

0,039 g Cl_2, 0,0252 g Isobuttersäure.

a	*t*	*c*	*p*	$\frac{p_t - p_0}{\log t}$
0		0		
10		0		
20		0		
30		0	0	
40	1	21	30	
50	3	50	70	83
55	4	56	78	80
60	5	65	90	86
65	6	69	96	85
75		70	97	
85		72	97	
100		72	100	
125		73	100	

Die Isobuttersäure verhielt sich also ähnlich wie die Essigsäure. Nach einer Induktionszeit von etwa 30 Minuten setzte die Reaktion ein, wobei nach dem logarithmischen Gesetze ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt wurde. Dann schritt die Reaktion nur äußerst langsam weiter fort.

6. Propionsäure.

Propionsäure von Kahlbaum wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet, und die bei 141° übergehende Fraktion verwendet.

Tabelle 4.

0,16 g Cl_2, 0,056 g Propionsäure.

a	*t*	*c*	*p*	$\frac{p_t - p_0}{t}$	
0		5	0		
5		5	0		
10		7	3		
20		9	7		
30	2	12	12		Monochlorpropionsäure
40	12	38	57,5	45,5	
45	17	50	79	44,6	
50	22	62	100	44,0	
65	15	72	17		Dichlorpropionsäure
80	30	80	30		
92	42	84	37,5		
120	70	90	48		
150	100	96	58,5		
180	130	100	65		

Nach einer Induktionszeit setzte langsam die Reaktion ein, um bald mit voller Geschwindigkeit zu verlaufen, und zwar proportional der Zeit, bis ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt war. Dann wurde sie plötzlich langsamer und lief nahezu nach dem logarithmischen Gesetz zu Ende.

Ob die Substitution des zweiten Wasserstoffatoms erst beginnt, wenn das erste völlig ersetzt ist, läßt sich aus den Versuchsergebnissen nicht entnehmen.

Wenn zwei Wasserstoffatome ersetzt sind, dann ist kaum noch ein Fortschreiten der Reaktion zu bemerken. Wenn die Substitution noch weiter geht, dann tut sie es nur mit äußerst geringer Geschwindigkeit.

7. n-Buttersäure.

Normalbuttersäure wurde auf dem Wege der Acetessigestersynthese dargestellt, mit Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet und fraktioniert. Der bei 163° übergehende Anteil wurde noch einige Male im Vakuum destilliert.

Tabelle 5.

0,060 g Cl_2, 0,029 ff Buttersäure.

a	c	p	$\frac{p_t - p_0}{\log t}$	
0	5	0		
5	7	4		
16	11	13		
26	22	37	4,1	Monochlorbuttersäure
36	29	53	4,3	
39	31	57	4,4	
57	41	80	4,6	
69	44	87	4,7	
80	48	95		
90	52	3		
101	68	35		
112	80	60	2,1	
122	86	69,5	2,6	
133	91	81,5	3,0	Dichlorbuttersäure
144	92	83,5	2,9	
154	93	85,5	2,9	
165	95	90	2,9	
175	96	91	2,9	
185	97	93,5	3,0	
202	100	100	3,1	

Die Substitution sowohl des ersten als auch des zweiten Wasserstoffatoms verläuft nach dem logarithmischen Gesetz. Bemerkens-

wert ist, daß die erste Reaktion langsam ausklingt, und die zweite dann plötzlich mit großer Geschwindigkeit einsetzt. Damit ist die Reaktion deutlich als Stufenreaktion charakterisiert.

8. Malonsäuredimethylester.

Freie Malonsäure ist in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. Löslich ist dagegen ihr Dimethylester, von dem die bei 182,2° übergehende Fraktion verwendet wurde.

Tabelle 6.

0,059 g Cl_2, 0,055 g Malonsäureester.

a	*c*	*p*	$\frac{p}{t}$	
0	0	0		
10	10	14	1,4	
20	21	30	1,5	
32	34	49	1,5	Monochlorester
40	42	60	1,5	
50	52	74	1,5	
60	60	86	1,4	
70	64	92	1,3	
90	70	100		
105	87	24		Dichlorester
120	96	37		
160	112	60		

Die Chlorierung gleicht in ihrem Verlauf derjenigen der Propionsäure. Das erste Wasserstoffatom wird proportional der Zeit substituiert, das zweite anscheinend mehr nach dem logarithmischen Gesetz.

9. Äthyläther.

Zur Verwendung gelangt Merckscher Äther, der mit metallischem Natrium getrocknet und dann über Natrium destilliert worden war. Sein Siedepunkt lag bei 34,7° bei 755,8 mm.

Zahlreiche Versuche führten zu ähnlichen Ergebnissen. Zunächst verläuft die Chlorierung der Zeit proportional. Gegen Ende der Ersetzung des ersten Wasserstoffatoms aber nimmt die Geschwindigkeit stark ab. Hier scheint die Induktionszeit für die Ersetzung des zweiten Wasserstoffatoms vorzuliegen. Diese zweite Reaktion setzt dann mit größerer Geschwindigkeit ein und verläuft mit einiger Annäherung nach dem logarithmischen Gesetz.

Tabelle 7.

0,060 g Cl_2, 0,026 g Äther.

a	c	p	$\frac{p}{t}$	
0	0	0		
2	12	22		
3	20	36,5	11,0	
4	27	49	12,1	
5	32	59	12,2	Monochlor-äther
6	38	70	11,8	
7	41	80	11,7	
8	43	89	11,4	
9	44	91	11,1	
15	47	96	6,3	
20	49	100	5,0	
25	54	5		
30	59	15	10,0	
35	60	17	14,5	
40	62	20	15,4	Dichloräther
50	65	26	17,7	$\frac{p_t - p_0}{\log t}$
61	67	29	18,0	
73	69	33	19,9	
85	72	39	21,0	
200	74	42	22,0	
150	81	55		

10. Essigsäureanhydrid.

Ein bei 136,5° bei 763 mm Druck siedendes Produkt kam zur Verwendung.

Tabelle 8.

0,06 g Cl_2, 0,0131 g Essigsäureanhydrid.

a	c	p	
0	−5	0	
20	−5	0	
30	−5	0	
40	0	11	
50	10	34	
70	21	59	Monochlor-verbindung
80	26	70	
90	31	81	
100	34	88	
110	37	94	
120	38	97	
155	41	3	
185	43	8	
215	47	16	Dichlor-verbindung
270	52	27	
330	58	41	

Die Reaktion setzte nach einer beträchtlichen Induktionsperiode ein und verlief dann wieder deutlich in zwei Phasen. Die Umsetzung verlief weder linear noch nach dem logarithmischen Gesetz.

Zusammenfassung.

Reiner Tetrachlorkohlenstoff nimmt im Licht kein Chlor auf, sondern spaltet bei fortdauernder Bestrahlung geringe Mengen von Chlor ab.

Da diese Wirkung gering ist, so kann Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für Photochlorierungen benutzt werden. Belichtet man die Lösungen von Chlor und einigen aliphatischen Stoffen in Tetrachlorkohlenstoff, so werden einzelne Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt. Essigsäure, Acetylchlorid und Isobuttersäure bilden in der Hauptsache Monosubstitutionsprodukte, während Propionsäure, n-Buttersäure, Malonsäuredimethylester, Essigsäureanhydrid und Äther zwei Wasserstoffatome gegen Chlor austauschen können.

Der Umsetzung geht meistens eine Induktionszeit voraus.

Manchmal verläuft die Chlorierung proportional der Zeit, manchmal proportional ihrem Logarithmus.

Wenn zwei Wasserstoffatome ersetzt werden, so verläuft die Reaktion deutlich stufenweise. Manchmal setzt die zweite Reaktion mit viel größerer Geschwindigkeit ein, als die erste geendet hat. Hier scheint eine neue Induktionszeit vorzuliegen, über deren Wesen noch nichts bekannt ist.

Bonn, Chemisches Institut der Universität, Februar 1924.

Kleine Mitteilungen.

Demonstration von Oberflächenfarben. Um die Abhängigkeit der Oberflächenfarbe vom Brechungsvermögen des angrenzenden Mediums zu zeigen, überzieht man eine Spiegelglasplatte beiderseits mit einer Fuchsinschicht; läßt man Licht innerhalb der Glasplatte nach Art des Reststrahlenverfahrens mehrfach reflektieren, so erscheint es im Gegensatz zu der grünen Oberflächenfarbe an Luft tief blau. Die Fuchsinschicht ist lichtempfindlich und liefert beim Belichten unter einem Negativ ein etwas braunstichiges Bild, das durch Anhauchen „entwickelt" werden kann. Näheres wird in der Dissertation des Herrn K. M. Ohr mitgeteilt werden. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

XXIII. Band. Heft 2.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser

o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum

o. ö. Professor an der Universität Gießen



1924

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt für Deutschland pro Band G.-M. 24.—; England £ 1/4/—; Holland fl. 13.80; Schweiz Frcs. 30.—; U. S. A. $ 5.40.

Ausgegeben im September 1924.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Seite

H. Ley und F. Volbert, Über Absorptionsmessung im Ultraviolett mit Hilfe photographischer Photometrie. Mit 1 Figur im Text 41

Karl Schaum, Photometrische und spektralphotometrische Studien. III. Über das Messen mit dem Martens'schen Photometer und über die Veränderlichkeit photographischer Schwärzungen. Bearbeitet von Walter Stoess 52

Viktor Richter, Das Schwärzungsgesetz beim Pigmentverfahren. Mit 2 Figuren im Text 61

Karl Schaum und Albert Feller, Über die Aktivierung des Chlors durch elektrische Entladungen 66

Neue Bücher 72

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIII. Band. 1924. Heft 2.

Über Absorptionsmessung im Ultraviolett mit Hilfe photographischer Photometrie.

Von

H. Ley und F. Volbert.

Mit 1 Figur im Text.

Von den Methoden zur quantitativen Bestimmung der Lichtabsorption im ultravioletten Teile des Spektrums, die sich der photographischen Photometrie bedienen, ist die von V. Henri ersonnene die bekannteste.[1]) Da sie im hiesigen Institut in vielen Fällen verwendet wurde, hat es vielleicht einiges Interesse, die gewonnenen Erfahrungen mitzuteilen, zumal die nach anderen Verfahren erhaltenen Resultate anderer Beobachter keineswegs immer gute Übereinstimmung aufweisen und der Henrischen Methode scheinbar gewisse prinzipielle Schwierigkeiten anhaften.

I. Das Prinzip der Methode, die eine konstante Lichtquelle (Metallfunken) voraussetzt, läßt sich für den Fall, daß eine Lösung photometriert werden soll, etwa folgendermaßen angeben. Man erzeugt zwei Spektren: 1. das Lm-(Lösungsmittel) 2. das L-(Lösungs) Spektrum, indem man einerseits das Licht t Sekunden durch das Lösungsmittel von der Schichtdicke $d\,cm$, andererseits die längere Zeit t' Sekunden durch die Lösung bei gleicher Schichtdicke hindurchgehen läßt. In den auf der photographischen Platte direkt untereinander befindlichen Spektren werden die Stellen (Linien) gleicher Schwärzung aufgesucht und deren λ ermittelt.

Da die Expositionszeiten verschieden sind, kommt das modifizierte Reziprozitätsgesetz

$$J/J' = (t'/t)^n$$

in Frage, wo $J, t\; J', t'$ zugehörige Werte von Intensität und Belichtungszeit, n den sog. Schwarzschildschen Faktor bedeuten. Diese für die betreffende Platte und ihre Behandlung eigentümliche Konstante bedeutet für die Methode eine gewisse Unsicherheit.[2])

Wird die Absorption durch den sog. dekadischen Extinktionskoeffizienten ε definiert

$$J' = J \cdot 10^{-\varepsilon d},$$

so folgt für diesen aus der vorigen Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{n}{d} \log \frac{t'}{t}.$$

Man erhält auf diese Weise zusammengehörige Werte von λ und ε bzw. λ und ε/c, wo c die Anzahl Mole pro Liter ist; $\varepsilon/c = k$ wird meist als Molarextinktion bezeichnet.

II. Wir haben die Methode in folgender Form angewendet. Als Lichtquelle diente der kondensierte Funke zwischen Fe-Ni-Elektroden von etwa 2 mm Länge, dessen Licht durch eine Quarzlinse auf den Spalt des Spektrographen geworfen wurde. Als Energiequelle wurde ein Boas-Inductor von 25 cm Funkenlänge mit Platinunterbrecher benutzt, dessen Endladung durch zwei nebengeschaltete große Leydenerflaschen verstärkt wurde. Die Stromstärke im Primärkreis (Akkumulatorenbatterie) betrug 3,5 oder 5 Amp. [die des Sekundärkreises wurde nicht gemessen]. Zwischen Spalt und Linse befindet sich das Absorptionsgefäß; für große Schichtdicken benutzten wir Balygefäße, für geringere (10 mm bis 0,01 mm) die früher beschriebene[2a]) Konstruktion, für sehr geringe Schichtdicken bis 2 μ dienten Quarzküvetten von Zeiss. In Ermangelung eines rotierenden Sektors geschah die Belichtung durch manuelle Betätigung eines vor dem Spalt befindlichen sehr leicht in einem Rahmen beweglichen Schiebers. Die genannten Teile, Funkenstrecke, Linse, Halter für das Absorptionsgefäß und Schieber waren auf einer optischen Bank vor dem großen Quarzspektrographen von Steinheil angebracht.

Es wurden zunächst die *Lm*-Spektren mit konstanter Belichtungszeit (t meist 5″), dann die L-Spektren nach einem bestimmten Schema durch Variation von d und t' hergestellt, etwa so, daß von Spektrum zu Spektrum die ε-Werte steigen. Die Aufnahmen müssen so angeordnet werden, daß die zu vergleichenden Spektren derselben Schichtdicke möglichst aneinander grenzen, da nur so ein scharfer Vergleich auszuführen ist. Da L- und *Lm*-Spektren zeitlich nacheinander aufgenommen werden, muß der Funken längere Zeit konstant sein, was in der Regel ohne Schwierigkeit erreicht wurde. Sicherer wäre allerdings eine Vorrichtung, die gestattet, beide Spektren von einer einzigen Lichtquelle abzuleiten, was z. B. von Schaum[3]) mittels zweier Fresnelscher Parallelepipede erreicht wurde; auch eine der beim König-Martensschen Spektralphotometer benutzten Beleuchtungsvorrichtung ähnliche



Anordnung würde wahrscheinlich ihren Zweck erfüllen. Nach dem Entwickeln der Platte, das stets in gleichartiger Weise mit Rodinal geschah, folgt der mühsamste Teil der Untersuchung, das Aufsuchen der Linien gleicher Schwärzung, was von uns unter dem Mikroskop eines Komparators (von Heele-Berlin bezogen) vorgenommen wurde, wobei es häufig zweckmäßig ist, durch Verwendung geeigneter Blenden nur die den Umkehrpunkten direkt benachbarten Teile der Spektren zu betrachten; in manchen Zweifelsfällen erwies es sich vorteilhaft, die mittels Projektionsapparates vergrößerten Spektren zu untersuchen.

III. Den Plattenfaktor n versuchten wir anfänglich so zu bestimmen, daß entsprechend Gl. 1 die Intensitätsänderung durch Veränderung der Entfernung der als punktförmig angenommenen Lichtquelle vor dem Spalt des Spektrographen unter Ausschaltung der Linse vorgenommen wurde. Die Versuche führten zu keinem Resultat, wohl aus dem Grunde, weil bei dem komplizierten Strahlengang im Spektrographen (mit zwischengeschalteten Blenden usw.) das Entfernungsgesetz in der einfachen Form keine Gültigkeit hat.

Es wurde dann der Schwarzschildsche Faktor indirekt ermittelt, indem die Abhängigkeit der $\varepsilon\lambda$-Werte für Aceton in Wasser ($c = 0{,}05$) ermittelt wurde, für diese Substanz ist der Verlauf der Absorptionskurve von V. Henri[1]) sehr genau festgelegt; durch eine einfache graphische Methode ergab sich n für die ausschließlich verwendete Platte (Hauff Extra rapid) = 0,93.

Später haben wir unter Verwendung eines von Winther benutzten Drahtnetzes, welches Licht aller Wellenlängen in gleichmäßiger Weise schwächt (s. V) die Größe n ermittelt. Dazu wurde eine Serie von Aufnahmen gemacht, indem der Spalt abwechselnd direkt t'', dann unter Einschaltung des Drahtnetzes die längere Zeit t''' belichtet wurde, t wurde konstant gehalten, t' variiert. Für die Spektren gleicher Schwärzung berechnet sich

$$n = \frac{\varepsilon_0}{\log t' - \log t},$$

wo $\varepsilon_0 = \log J/J'$ die bekannte Extinktion des Drahtnetzes bedeutet. Der Versuch ergab den etwas kleineren Faktor 0,91. Beim Vergleich der t- und t'-Spektren zeigte sich, daß in dem untersuchten Ultraviolett von etwa 0,39—0,23 μ der Schwarzschildsche Faktor keine wesentliche Abhängigkeit von der Wellenlänge aufwies, ein Resultat, das jedenfalls nur im Rahmen unserer nicht übermäßig genauen Versuchsanordnung Gültigkeit beanspruchen darf (s. hierzu



die Arbeiten Hnateks[3]. Immerhin dürfte die annähernde Unabhängigkeit des n-Wertes von der Wellenlänge — die wichtigste Voraussetzung für die allgemeine Anwendbarkeit der Methode — für den vorliegenden Zweck praktisch erfüllt sein, was auch indirekt daraus folgt, daß die nach Henri gemessenen k-Werte mit den nach einer unabhängigen Methode (s. V) gewonnenen gut übereinstimmen.

Bei den unten angegebenen Messungen wurde mit dem Faktor 0,93 gerechnet.

IV. Es wurde weiter untersucht, wie weit bei der verwendeten relativ einfachen Versuchsanordnung die theoretisch geforderte Unabhängigkeit der ε-Werte tatsächlich erfüllt ist. Für diese Prüfung verwendeten wir eine wäßrige Lösung von Kaliumnitrat; dieses Salz besitzt im Ultraviolett ein ausgeprägtes Absorptionsband und ist neuerdings auch von anderer Seite untersucht worden; auf diese Arbeiten ist noch näher einzugehen.

1. Dem Grundgesetz der Absorption zufolge muß ε unabhängig von der Schichtdicke sein. Eine Abhängigkeit von dieser würde letzten Endes bedeuten, daß für jede Schicht das Verhältnis des austretenden zum einfallenden Licht nicht mehr unabhängig ist von der Intensität des auffallenden Lichtes. Eine bisweilen vermutete Abhängigkeit der ε-Werte von der Schichtdicke konnte stets auf Fehler in der Methode zurückgeführt werden.[4]

Es wurden für verschiedene Schichtdicken der gleichen Lösung (KNO_3, $c = 0{,}5$) eine Reihe von Aufnahmen bei variablem Zeitverhältnis t'/t gemacht (s. Tabelle 1).

Tabelle 1.

KNO_3 $c = 0{,}5$. $t = 5''$. Spalt 0,03 mm.

d — cm	t'	k	λ in Å		
1,0	30″	1,45	3256	2642	2592
	45″	1,78	3246	2682	2570
	90″	2,34	3229	2726	2558
0,75	25″	1,73	3250	2665	2579
	40″	2,24	3234	2717	2556
0,50	15″	1,78	3244	2687	2579
	20″	2,24	3234	2724	2556
	45″	3,55	3189	2808	2528
	90″	4,67	3150	2859	2519
0,25	20″	4,48	3168	2852	2519
	15″	3,55	3191	2804	2534

Ein systematischer Einfluß von d ist nicht zu ersehen. Um einen Maßstab für den Fehler zu gewinnen, wurde (bei der geringen

Zahl der Beobachtungen vielleicht nicht ganz korrekt) für die direkt vergleichbaren k der mittlere Fehler des Mittelwertes für die drei Kurvenäste berechnet.

$k = 1{,}78$	± 1	$\pm 2{,}5$	$\pm 4{,}5$
$k = 2{,}24$	$\pm 0{,}0$	$\pm 3{,}5$	$\pm 0{,}0$
$k = 3{,}35$	± 1	$\pm 2{,}0$	$\pm 3{,}0$

Die übrigen Punkte fügen sich der Kurve gut ein.

2. Wird die Belichtungszeit verändert, doch so, daß das Zeitverhältnis konstant bleibt, also statt t'/t mt'/mt gesetzt, so sollte das keinen Einfluß ausüben; in der Tat sind die Abweichungen gering, wie die Tabelle 2 ersehen läßt.

Tabelle 2.

Dieselbe Lösung in der gleichen Anordnung wie Tabelle 1.

d	t	t'	k	λ		
0,25	5	30	5,79	3111	2883	2512
		35	6,29	3103	2921	2506
0,20		40	6,72	3067	2948	2501
0,20		30	7,24	3026	2967	2495
0,25	10	60	5,79	3100	2908	2509
		70	6,29	3090	2922	2503
		80	6,72	3059	2950	2502
0,20		60	7,24	3013	3002	2501
0,25	15	190	5,79	3102	2890	2512
		105	6,29	—	—	—
		120	6,72	—	—	—
0,20		90	7,24	3039	2959	2504

Die Spektren mit längerer Belichtungszeit sind schwer abzulesen, da die Linien des Lösungsspektrums zum Teil stark ver-

Tabelle 3.

$t = 5''$.

d	t'	k	λ		
1,0	15	0,89	3288		
	25	1,30	3271		
	40	1,68	3245	2670	2587
	45	1,78	3239	2680	2568
	50	1,86	3231	2713	2563
	60	2,00	3231	2713	2558
0,50	20	2,24	3214	2733	2556
	40	3,36	3178	2805	2533
0,25	20	4,48	3177	2813	2528
	25	5,20	3150	2868	2514
	30	5,79	3083	2895	2502
	45	7,10			2496
	50	7,44			2494

waschen erscheinen, was den Vergleich mit den meist scharfen Linien des Lösungsmittelspektrums erschwert.

Auch eine Erhöhung der Stromstärke von 3,5 Amp. auf 5 Amp., mit der die nächste Messung vorgenommen wurde, hat keinen ersichtlichen Einfluß.

Auch hier ist kein größerer systematischer Fehler zu erkennen.

3. Um die Konstanz des Lichtbogens zu prüfen, wurde dieselbe Schichtdicke bei gleicher Belichtungszeit wiederholt untersucht. In den in der folgenden Tabelle angegebenen Werten ist auch der Fehler enthalten, der durch ungenaues Exponieren entsteht; bei einiger Übung dürfte dieser Fehler nicht wesentlich über 0,1″ hinausgehen.

Tabelle 4.

d	t	t'	k	λ		
0,5	5	39,8	3,36	3201	2774	2533
		40		3198	2774	2533
		40		3190	2807	2528
		40		3198	2787	2533
0,25	5	20	4,48	3168	2815	2524
	5	20,1		3168	2852	2519
	15	60		3168	2815	2520
	15	60		3153	2852	2516
	5	25,1	5,20	3133	2868	2516
	5	25		3133	2900	2511
	10	50		3133	2876	2514
	10	50		3145	2884	2512

Der mittlere Fehler des Mittelwertes ist hier etwas größer.

4. Bei den bisherigen Versuchen wurden die Platten mit Rodinal (1 : 20) entwickelt; zu kaum verschiedenen Werten kamen wir unter Anwendung des härter arbeitenden Ederschen Normalentwicklers und anderer Entwickler wie Metolhydrochinon.

Machten wir die Spaltweite wesentlich größer als 0,03 mm, so wurde die Ablesung erschwert infolge teilweiser Verwaschenheit der Spektren. Die Stellen gleicher Schwärzung waren im Zwillingsspektrum [3]) am sichersten dann zu ermitteln, wenn die Linien möglichst gut definiert waren. Erhebliche Schwierigkeiten in der Ablesung treten bei schleiernden Platten auf; selbst bei geringer Entwicklung des Schleiers werden die schwächsten Linien weitgehend von diesem verschluckt. Bei Neigung der Platten zu Randschleier muß man einen mehr oder weniger großen Rand frei lassen.

V. Wir waren in der Lage, die Resultate nach einer anderen Methode kontrollieren zu können, die theoretisch einfacher ist, da

sie den Plattenfaktor vermeidet. Die Methode ist auf Merton[5]) sowie Ham, Fehr und Bitner[6]) zurückzuführen und wurde von Winther[7]) auf eine einfache und sehr elegante Form gebracht. Das das Vergleichsspektrum erzeugende Licht wird durch ein geschwärztes engmaschiges Drahtnetz meßbar geschwächt, dessen Extinktion für die sichtbaren und ultravioletten Strahlen nach besonderen Messungen von Winther gleich ist. Dadurch, daß Absorptions- und Vergleichsspektrum mit gleicher Belichtungszeit hergestellt werden, wird der Schwarzschildsche Faktor umgangen. Als Lichtquelle verwendet Winther eine Quarzlampe und arbeitet bei breitem Spalt, wodurch er ein fast kontinuierliches Spektrum erhält. Für den Vergleich mit den vorigen Messungen fanden wir es zweckmäßiger, den Fe-Ni-Funken zu verwenden und wie früher Lösungs- und Lösungsmittelspektrum miteinander zu vergleichen. Trotz der Einschaltung des Drahtnetzes erhielten wir äußerst scharfe Lösungsmittelspektren. Die Extinktion (log I/I') des sorgfältig mit Ruß geschwärzten Drahtnetzes*) wurde mit Hilfe des König-Martensschen Spektralphotometers gemessen und ergab als Mittelwert von drei Messungen (gelbe, grüne und blaue Hg-Linie) den Wert 0,52. Zum Vergleich wurde dieselbe Lösung nach beiden Methoden gemessen.**)

Tabelle 5.

KNO_3 $c = 0,5$. Anordnung nach Henri.

d	t	t'	k	λ		
1,0	5	35	1,57	3258		
		40	1,68	3254	2671	2579
		45	1,78	3251	2674	2569
		50	1,86	3243	2688	2563
		60	2,00	3239	2707	2563
		90	2,34	3229	3726	2558
0,25	.	25	5,20	3134	2879	2514
		30	5,79	3113	2891	2508
		35	6,29	3088	2921	2508
		40	6,72	3080	2964	2499
		45	7,10			2502
		50	7,44			2493
		60	8,03			2490

Die Übereinstimmung dieser beiden Messungen ist befriedigend, wie besonders die graphische Darstellung erkennen läßt. Aus einer

*) Ham, Fehr und Bitner verwendeten bei ihren Messungen einen Satz von 14 Netzen, bei denen die prozentuale Durchlässigkeit zwischen 3,06 und 91,6 lag.

**) Auch Winther hat im Falle der Salicylsäure die beiden Methoden verglichen.

Dieselbe Lösung. Anordnung nach Winther.

d — cm	k	λ		
1,000	1,04	3285		
0,677	1,54	3264	2638	2599
0,627	1,66	3246	2663	2583
0,578	1,80	3242	2695	2575
0,502	2,07	3224	2728	2563
0,339	3,07	3199	2765	2539
0,197	5,28	3131	2900	2516
0,182	5,71	3112	2909	2516
0,169	6,15	3096	2919	2511
0,156	6,67	3087	2944	2504
0,144	7,22	3039	3013	2502
0,133	7,82			2501
0,114	9,12			2486

Die Belichtungszeit betrug 30″.

größeren Zahl von Wellenlängenmessungen, die gleichen k-Werten entsprechen (Methode von V. Henri), haben wir die Mittel genommen und gelangen so zu folgender Tabelle:

Tabelle 6.

k	λ			
1,68	3255	2668	2583	4
1,78	3246	2678	2574	6
2,01	3235	2705	2561	4
2,24	3227	2725	2556	4
3,36	3193	2789	2532	6
4,48	3167	2833	2522	5
5,20	3138	2876	2514	8
6,29	3104	2910	2505	6
6,72	3077	2947	2501	4

In der letzten Spalte steht die Anzahl der Einzelmessungen, deren Mittel die λ-Werte der gleichen Reihe ergaben und aus denen die ausgezogene Kurve der Tafel konstruiert wurde, der wohl eine beträchtliche Genauigkeit zukommen dürfte. (Werte mit ⊠ bezeichnet.) Nur ein Punkt ($\lambda = 2876$) fällt aus der Kurve heraus.

Besonders stark werden die Abweichungen beim Maximum der Kurve, weil hier die Festlegung der Linien gleicher Schwärzung besonders infolge der geringen Kontraste schwierig ist. Diese Ablesungsfehler erreichen einen besonders hohen Betrag an den Stellen des Spektrums, wo die Verteilung der Linien ungünstig ist, d. h. wenn eine Gruppe besonders starker Linien vorhanden ist.

Folgende kleine Tabelle gibt einen Überblick über den mittleren Fehler des Mittelwertes der in der Tabelle 6 enthaltenen Messungen.

$k =$	1,68	1,78	2,01	2,24	3,36	4,48	5,20	6,29	6,72
1.	± 4	± 3	± 2	± 5	± 3	± 4	± 2	± 7	± 12
2.	3	2	5	4	7	9	3	8	9
3.	2	2	2	—	—	2	1	—	—

Die Zahlen geben A.-E.

1. Gilt für den aufsteigenden, 2. für den absteigenden Ast der Kurve und 3. für die Endabsorption.

Man sieht aus der Zusammenstellung, daß der Fehler zum Maximum der Kurve zunimmt und daß die Abweichungen auf dem

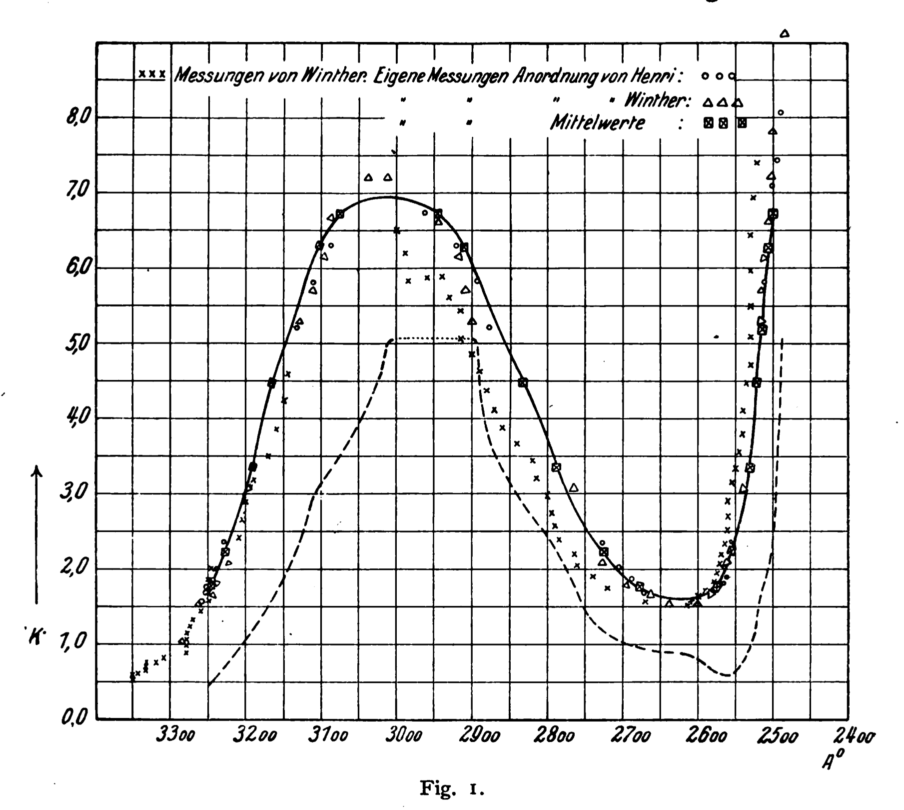


Fig. 1.

absteigenden Teil der Kurve größer sind als bei der Anfangs- und Endabsorption, was zum Teil wohl mit dem besonderen Bau der Absorptionsbande zusammenhängt. Die Fehler bei der Endabsorption sind äußerst gering, da diese sehr steil verläuft.

Für Kaliumnitrat liegt eine photometrische Messung von Winther[8]) vor, bei der aber nicht das erwähnte Drahtnetz, son-

dern eine Lösung von Nitrosodimethylanilin zur meßbaren Lichtschwächung benutzt wurde. In der Tafel ist diese Messung mit ×× bezeichnet. Sie stimmt in bezug auf die Frequenz des Maximums mit der unsrigen gut überein, aber nicht in bezug auf die k-Werte des absteigenden Astes der Kurve und des Maximums.

Völlig abweichend von unserer ist die (k, λ)-Kurve für Kaliumnitrat, die kürzlich von Ghosh und Bisvas[9]) publiziert und ebenfalls nach einer photometrischen Methode gewonnen wurde, deren Prinzip aus der Abhandlung aber nicht klar ersichtlich ist. In der Tafel ist die Kurve mit ---- bezeichnet. Die Wellenlänge maximaler Absorption, die nach den eingehenden Arbeiten von Schaefer[10]) in Übereinstimmung mit den photometrischen Messungen bei $\lambda = 3000$ gefunden wurde, findet Ghosh bei 2950. Auch bei Essigsäure und Natriumacetat sind sehr beträchtliche Abweichungen vorhanden, so daß bei Ghosh wahrscheinlich erhebliche systematische Fehler vorgekommen sind.

VI. Wie V. Henri überzeugend nachgewiesen hat, ist die Absorptionsmessung nach Hartley-Baly unter Verwendung des Eisenbogens zur Untersuchung des Absorptionsverlaufes (Aufsuchung der Maxima) häufig irreführend, wenn es sich um Absorption im äußeren Ultraviolett jenseits 0,23 μ handelt, oder wenn bei merklich absorbierenden Lösungsmitteln wie Alkohol größere Schichtdicken verwendet werden. Auch die qualitative Prüfung des Beerschen Gesetzes war bei der gewöhnlich verwendeten Ausführung der Methode unter den genannten Bedingungen schwierig. Bei durchlässigen Mitteln wie Wasser ist man aber mit Hilfe dieser Hartley-Balyschen Grenzabsorptionsmessungen wohl in der Lage, die Gültigkeit des Gesetzes von Beer zu prüfen, falls man mit möglichst konstanter Belichtungszeit arbeitet und falls es sich nicht um das äußere Ultraviolett handelt. So hat K. Schaefer[10]), der in ausgezeichneten Untersuchungen die Methode von Hartley-Baly weiter ausbildete, diese für den genannten Zweck bei vielen Metallnitraten angewendet und festgestellt, daß bei einigen Nitraten schwach elektroaffiner Metalle wie Silber, beträchtliche Ausnahmen vom Beerschen Gesetz vorhanden sind. Dieses Resultat ist neuerdings von Winther[8]) auf Grund quantitativer Messungen bestritten worden. Wir haben in diesem Zusammenhange Silbernitrat in 1,01 molarer wäßriger und in 10fach verdünnter Lösung nach der Methode von V. Henri gemessen und den Schaeferschen Befund völlig bestätigen können.

Tabelle 7.

d	*k*	*λ*			*c*
0,1	5,53	3197	2831	2660	1,012
	7,15	3150	2916	2634	
	8,30	3120	2928	2627	
	9,92			2616	
0,06	16,53			2583	
1,0	5,53	3123	2893	2558	0,1012
	7,15	3088	2974	2541	
	8,30			2534	
	9,92			2521	
0,6	16,53			2504	

Die Absorption ist in der konzentrierten Lösung wesentlich stärker als in der verdünnten, was auch in vielen anderen Fällen zutrifft. Die Abweichung von dem Wintherschen Resultat erklärt sich wohl dadurch, daß die von ihm benutzte (fluorometrische) Methode für diesen Zweck zu ungenau ist.

Die Methode von V. Henri gibt somit auch in der beschriebenen verhältnismäßig einfachen Form gut reproduzierbare Werte. Die Benutzung des Schwarzschildschen Faktors, dessen Abhängigkeit von der Schwärzung, der Wellenlänge, der Behandlung der Platte und anderen Faktoren trotz vieler Arbeiten theoretisch noch nicht völlig klar gelegt ist, bedingt praktisch für die Methode keine Schwierigkeit, was vor allem aus der guten Übereinstimmung der nach Henri bestimmten und der nach einer unabhängigen Methode ermittelten Absorptionskoeffizienten hervorgeht.

Literatur.

1) Physikal. Zeitschr. **14.** 516. 1913; Ber. d. chem. Ges. **46.** 1304. 1913.

2) Von neueren Arbeiten über den Plattenfaktor s. u. a. E. Kron, Publ. d. astrophys. Observat. Potsdam, Nr. 67, 1913); Hnatek, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **22.** 177. 1923, woselbst weitere Literatur.

2a) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **18.** 190. 1918.

3) Schaum, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **22.** 150. 1923.

4) Vgl. z. B. E. Müller, Ann. d. Phys. (4) **21.** 515. 1906.

5) Merton, Journ. Chem. Soc. **103.** 124. 1913.

6) Ham, Fehr und Bitner, Journ. of Franklin Inst. **178.** 299. 1915.

7) Winther, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **22.** 125. 1923.

8) Winther, Baggesgaard-Rasmussen und Schreiner, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **22.** 33. 1922.

9) Ghosh und Bisvas, Z. f. Elektrochem. **30.** 97. 1924.

10) K. Schaefer, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8.** 212. 1910; **17.** 193. 1918; Z. anorg. Chem. **97.** 285. 1916.

Münster i. W., April 1924.

(Eingegangen am 18. April 1924.)

Photometrische und spektralphotometrische Studien. III.

Von

Karl Schaum.

Über das Messen mit dem Martensschen Photometer und über die Veränderlichkeit photographischer Schwärzungen.

Bearbeitet von

Walter Stoess.

Bei allen vergleichenden Schwärzungsmessungen, die zu verschiedenen Zeiten gewonnen, besonders bei solchen, die auf eine „Standardschwärzung" bezogen werden (Sternphotometrie u. a.) wird die Unveränderlichkeit der Schwärzung, vornehmlich des „Standards", vorausgesetzt. Die Schwärzung eines bestimmten Plattenstückes wird jedoch bekanntlich durch vorhergehende Quellung („Tropfeneffekt"[1]), aber auch schon durch geringfügige Wasseraufnahme oder -abgabe[2]) von seiten der Schicht geändert; danach erscheinen kleine Schwankungen des Schwärzungswertes mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft nicht ausgeschlossen. Ferner ist es möglich, daß durch kolloidchemische oder rein chemische Einwirkungen gewisser Bestandteile der Atmosphäre, besonders in chemischen Laboratorien, Fabriken u. a. eine Änderung der Schwärzung hervorgerufen werden kann. Es lag uns daran, zu ermitteln, ob derartige Veränderungen in den Bereich des meßbaıen fallen und photometrische Bestimmungen beeinflussen können. Zuvörderst mußte festgestellt werden, wie groß die photometrische Genauigkeit bei Schwärzungsmessungen überhaupt ist. Die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Photometrie (Vergleichung von „Lichtern") gibt hier keinen sicheren Anhalt, da bei der Ermittelung einer Plattenschwärzung infolge der eigenartigen Struktur des zu messenden Objektes neue Faktoren zur Geltung kommen. Schwärzungsmessungen werden, falls es sich um ausgedehntere Felder handelt, meist mit dem Martensschen Photometer ausgeführt. Bei diesem Instrument ergibt sich die Schwärzung aus zwei Winkelablesungen φ und ψ nach der Formel

$$S = 2 \log \operatorname{tg} \varphi + 2 \log \operatorname{ctg} \psi; \quad (\psi = \text{Konst.});$$

demnach ist

$$\frac{dS}{d\varphi} = \frac{4 \log e}{\sin 2\varphi},$$



und es wird der „relative Fehler“

$$\frac{dS}{S} = -\frac{2 \log e \, d\varphi}{\sin 2\varphi \log \operatorname{tg} \varphi}.$$

Stellt man $\frac{dS}{S} = f(\varphi)$ graphisch dar, so sieht man, daß ein bestimmter Ablesefehler $\Delta\varphi$ zwischen 60—80° den geringsten Einfluß auf das Resultat hat. (Natürlich läßt sich dies auch durch eine Minimumrechnung finden.) Es ist der relative Fehler für $\Delta\varphi = 0{,}1^0$

bei	46°	47°	48°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	87°	88°	89°
rel. F. × 10² = F. in %	10,0	5,0	3,34	2,02	1,04	0,74	0,60	0,54	0,54	0,58	0,82	1,14	1,50	2,48

Fehlerquellen.

Es kommen in Betracht:

1. Mängel des Apparates: a) Teilkreisfehler; ihre Eliminierung ist bekannt. b) Zeitliche Veränderungen; auf größte Sauberkeit, besonders der Milchglasscheibe, ist zu achten; ferner auf festes Sitzen des Okularteils. Gelegentlich können sich Wassertröpfchen (Hauch) im Okular niederschlagen und das photometrische Bild verderben.

2. Mängel des Objektes: a) Ungleichförmige Schwärzung; zu kleine Flächenausdehnung. b) Falsche Lage, Verkantung u. ähnl.[3]) c) Veränderungen des Objektes, bes. seiner Oberflächen; größte Sauberkeit ist auch hier erforderlich.

3. Mängel des Beobachters: a) Ungenügende Adaptation, ungünstige Disposition; Ermüdung. b) Durch die verschiedene Farbigkeit oder Erscheinungsweise (raumhaft, flächenhaft[4]) der Felder bewirkte Unsicherheiten.

Wahrscheinlicher Fehler einer Schwärzungsmessung.

Um über die Natur der wesentlichsten Fehlerquellen Aufschlüsse zu bekommen, haben wir zunächst ein völlig unveränderliches Objekt gemessen, nämlich ein Rauchglas, dessen Schwärzung durch einen φ-Wert von etwa 61,5° gegeben war. Ein bestimmter Beobachter führte an ein- und derselben Stelle, die durch eine Suchervorrichtung jedesmal eingestellt wurde, im Verlauf von 6 Tagen 20 Messungen des Winkels φ aus je 10 Einzelbeobachtungen aus; es wurde stets in dem nämlichen Quadranten gemessen; die für eine wirkliche S-Bestimmung erforderliche, jedesmalige Ermittelung des Winkels ψ unterblieb, da hierdurch eine weitere Fehlerquelle gegeben wäre. Stellt man die „Häufigkeit“ der einzelnen φ-Werte

Tabelle 1.

	Rauchglas			Negativ I			Negativ II		
	φ	$\log J_0/J$	J_0/J	φ	$\log J_0/J$	J_0/J	φ	$\log J_0/J$	J_0/J
Niedrigste Einzelmessung	61,1	0,516	3,28	58,9	0,439	2,75	56,1	0,346	2,22
Niedrigstes Dekadenmittel $(M_{10})_{min}$	61,31	0,524	3,34	59,10	0,447	2,80	56,20	0,349	2,23
Mittelwert aus 120 Messungen (M_{120})	61,48	0,530	3,39	59,25	0,451	2,83	56,49	0,359	2,28
Mittelwert aus 200 Messungen (M_{200})	61,44	0,528	3,37	—	—	—	—	—	—
Höchstes Dekadenmittel $(M_{10})_{max}$	61,58	0,533	3,41	59,40	0,457	2,86	56,85	0,370	2,34
Höchste Einzelmessung	61,8	0,541	3,48	59,8	0,470	2,95	57,0	0,375	2 37
Höchste Abweichung der Einzelmessungen v. M_{120}	− 0,38	0,014		+ 0,55	0,020		− 0,51	0,017	
Höchste Abweichung der Dekadenmittel v. M_{120}	− 0,17	0,0061		± 0,15	0,0054		+ 0,36	0,012	
Niedrigster M. F. der Dekadenmittel	0,021	0,0008		0,042	0,0014		0,028	0,0009	
Mittelwert aus den 12 M.F.-Werten	0,045$_{8}$	0,00164		0,051$_{7}$	0,0017$_{8}$		0,061$_{1}$	0,0020$_{6}$	
Höchster M.F. der Dekadenmittel	0,072	0,0026		0,072	0,0024		0,118	0,0040	

Tabelle 3.

Apparatenkonstante ψ (Einstellung auf gleiche Helligkeit ohne lichtschwächende Schicht).

Größte Differenzen zwischen Einzelbeobachtungen [2,1]; 1,3
Größte Differenzen zwischen Dekadenmitteln M_{10} [0,60]; 0,44
[Die eingeklammerten Werte entsprechen Messungen eines besonders schlecht disponierten Beobachters.]

Beobachter	St.	Kl	Rg.	Sch.	Mittel
Mittelwert aus 6 Dekaden (M_{60})	43,39	43,36	43,23	43,14	43,28 (Generalmittel)
Abweichung vom Generalmittel $(GM = M_{240})$ . . .	+ 0,11	+ 0,08	− 0,05	− 0,14	0,10 (abs. Mittel)
Höchste Abweichung der Einzelmessungen v. M_{60} .	+ 0,41	− 0,66	− 0,93	+ 0,56	0,64
„ „ „ „ v. GM .	+ 0,52	+ 0,62	− 0,98	− 0,58	0,68
„ „ „ Halbdekadenmittel v. M_{60} .	− 0,19	+ 0,44	+ 0,61	+ 0,22	0,37
„ „ „ „ v. GM .	+ 0,24	+ 0,52	+ 0,56	− 0,28	0,40
„ „ „ Dekadenmittel v. M_{60} . .	− 0,12	− 0,22	± 0,20	− 0,14	0,17
„ „ „ „ v. GM . .	+ 0,21	+ 0,26	− 0,25	− 0,28	0,25
Niedrigster M.F. der Halbdekadenmittel	0,060	0,083	0,050	0,022	
Mittelwert der 12 M.F.-Werte der Halbdekadenmittel	0,092$_{3}$	0,153$_{0}$	0,104$_{6}$	0,077$_{8}$	0,106$_{8}$
Höchster M.F. der Halbdekadenmittel	0,144	0,269	0,209	0,172	
Niedrigster M.F. der Dekadenmittel	0,050	0,087	0,065	0,021	
Mittelwert der 6 M.F.-Werte der Dekadenmittel . .	0,065$_{0}$	0,123$_{5}$	0,087$_{1}$	0,045$_{5}$	0,080$_{8}$
Höchster M.F. der Dekadenmittel	0,075	0,238	0,109	0,086	

graphisch dar, so erhält man für die an den ersten drei Beobachtungstagen gewonnenen 120 Einzelmessungen (auch für die ersten 60) eine der Fehlerkurve ähnliche Schaulinie; legt man aber alle 200 Bestimmungen zugrunde, so tritt ein zweites Maximum in die Erscheinung, da am vierten Beobachtungstag durchgängig verhältnismäßig kleine φ-Werte erhalten wurden. Entsprechende Messungen wurden an Negativstücken durchgeführt; hier ergaben sich stets mehrere Maxima in der Schaulinie. Offenbar bedeutet das Auftreten mehrerer Maxima zeitliche Dispositionsänderungen des Beobachters, da die oben unter 1. und 2. genannten Apparaten- bzw. Objektmängel ausgeschlossen waren. Bei Negativstücken machen sich wahrscheinlich infolge der Struktur und einer gewissen Färbung die unter 3b erwähnten Störungen mehr geltend, als bei einer Rauchglasplatte. Dafür spricht auch die Tatsache, daß der mittlere Fehler des Mittelwertes bei Nagativstücken etwas größer ausfällt, als beim Rauchglas. Die Tab. 1 orientiert über die Messungsergebnisse eines bestimmten Beobachters an Rauchglas und an zwei Negativstücken; unter „Dekadenmittel" ist der Mittelwert aus 10 aufeinanderfolgenden Einzelbeobachtungen zu verstehen.

Zur Erweiterung der in Tab. 1 niedergelegten Ergebnisse wurden an dem Rauchglas und an einem Negativ III von drei verschiedenen Beobachtern an 6 Tagen Dekadenmittel bestimmt; es ergaben sich die in Tab. 2 verzeichneten Werte.

Tabelle 2.

	Rauchglas				Negativ III			
Beobachter	Ss.	St.	Kl.		Ss.	St.	Kl.	
Anzahl der gemessenen Dekaden	5	4	4		5	3	3	
Mittelwert v. φ f. d. einz. Beobachter	61,69	61,78	61,69		67,17	67,09	67,12	
Generalmittel von φ				61,72				67,13
Generalmittel von $\log J_0/J$ . . .				0,539				0,750
$[\Delta\varphi]_{max}$ der Einzeldekaden . .				−0,30				−0,31
$[\Delta \log J_0/J]_{max}$ der Einzeldekaden				0,011				0,013

Wie aus Tab. 1 und 2 zu entnehmen ist, darf man bei einem Dekadenmittel im Gebiet mittlerer Schwärzungen eine Abweichung von höchstens $\pm 0{,}4^0$ von einem Generalmittel aus etwa 100 Einzelbeobachtungen annehmen; meist wird die Abweichung erheblich kleiner sein, denn der hohe Wert von $+ 0{,}36^0$ in Tab. 1 ist auf schlechte Disposition des Beobachters bei der betreffenden Dekade

(höchster M.F.) zurückzuführen; und bei den Werten der Tab. 2 ist zu berücksichtigen, daß hier verschiedene Beobachter gemessen haben. Die ziemlich große Differenz der Werte für φ in Tab. 1 und 2 ist wahrscheinlich weniger auf subjektive Einflüsse, als auf eine inzwischen erfolgte Herrichtung des Apparates zurückzuführen; hier liegt aber der einzige vermutliche Fall einer zeitlichen Apparatenänderung vor. Eine sichere Entscheidung hätte nur die genaue Ermittelung des ψ-Wertes bereits nach den in Tab. 1 verzeichneten φ-Messungen bringen können. Man wird aus dem Gesagten folgenden Schluß ziehen dürfen: Ergeben zwei Dekadenmittel, die von dem nämlichen Beobachter mit unveränderter Apparatur an dem gleichen Objekt oder an verschiedenen Objekten gewonnen wurden, eine Abweichung $> 0{,}3^0$, so muß auf eine Änderung des Objektes bzw. auf verschiedene Schwärzung beider Objekte geschlossen werden.

Stellt man die der Tab. 2 zugrunde liegenden Dekadenwerte der verschiedenen Beobachter als Funktion der Zeit dar, so erkennt man, daß die Kurven der einzelnen Beobachter keineswegs symbat verlaufen; das bedeutet, daß Dispositionsänderungen der Beobachter, nicht Änderungen des nunmehr unverändert gebliebenen Apparates oder des Objektes die Schwankungen der Dekadenmittel verursachen. Um diese Auffassung noch weiter zu belegen, wurde von vier Beobachtern das Dekadenmittel der Apparatenkonstante ψ an sechs verschiedenen Tagen gewonnen. Die graphische Darstellung der Ergebnisse beweist auch hier deutlich, daß die Schwankungen der Mittelwerte eines einzelnen Beobachters auf subjektiven Einflüssen, nicht auf zeitlichen Änderungen des Apparates beruhen. Tab. 3 zeigt die Genauigkeit, mit der sich die Konstante ψ messen läßt. Bei der starken Veränderlichkeit des Wertes $\log J_0/J$ mit ψ in diesem Winkelbereich sollte man größere Einstellungsgenauigkeit erwarten; möglicherweise lag die verwendete photometrische Helligkeitsstufe schon außerhalb des Gebietes maximaler Unterschiedsempfindlichkeit. Tab. 3 zeigt, daß es zweckmäßig ist, 10 Einzelmessungen auszuführen; die Mittelwerte der „Halbdekaden" zeigen noch recht erhebliche Schwankungen. Wie das ausführliche Zahlenmaterial erkennen läßt, kann man nicht sagen, daß die erste „Halbdekade" der zweiten aus der gleichen Serie an Genauigkeit über- oder unterlegen sei.

Aus den in Tab. 3 mitgeteilten Zahlenwerten darf man schließen, daß die Abweichung eines Dekadenmittels für ψ vom General-

mittel aus zahlreichen (hier 240) Einzelbeobachtungen höchstens etwa $\pm 0{,}3^0$ betragen wird; der gesamte äußerste Fehler einer Schwärzungsmessung dürfte sich demnach aus einem $\Delta\varphi$-Wert von etwa $\pm 0{,}4^0$ und einem $\Delta\psi$-Wert von etwa $\pm 0{,}3^0$ zusammensetzen; im Durchschnitt wird man jede der beiden Abweichungen auf $\pm 0{,}25^0$ schätzen können. Diese Betrachtungen gelten zunächst nur für „isochrome" Vergleichsfelder und zwar bis zu $\log J_0/J$-Werten von etwa 0,8; sie werden auch für merklich höhere Werte Gültigkeit haben, soweit die Beleuchtungsstärke im Bedarfsfall (durch Überbelastung der Glühlämpchen) genügend gesteigert werden kann. Es ist wichtig, sich über die wahrscheinlichen Höchstabweichungen Klarheit zu verchaffen, um sich vor einer Überschätzung der Meßgenauigkeit auf Grund geringen mittleren Dekadenfehlers zu schützen, was besonders bei photometrischen Bestimmungen wegen der schwer zu übersehenden, auf subjektiven Veränderungen beruhenden systematischen Fehler gefährlich ist, zumal sich hier das „Gewicht" der Einzelbeobachtung sowie eines Mittelwertes oft nicht genau beurteilen läßt.

Wenn wir diese Verhältnisse mit einer vielleicht übertrieben erscheinenden Ausführlichkeit erörtert haben, so geschah dies nicht allein mit Rücksicht auf das Arbeiten mit dem Martensschen Schwärzungsmesser, sondern auch im Hinblick auf die gleichartigen Schwierigkeiten, die sich bei der Anwendung ähnlicher Apparate, besonders des König-Martensschen Spektralphotometers ergeben. Die Unterschätzung dieser Schwierigkeiten und Fehlerquellen ist offenbar die Ursache der großen Unstimmigkeiten, die sich bei Extinktionsmessungen von seiten verschiedener Beobachter ergeben. Wir werden auf diese Fragen in einer späteren Mitteilung näher eingehen.

Herstellung brauchbarer Negativstücke.

Es ist bekanntlich außerordentlich schwierig, größere Negativstücke von völlig gleicher Schwärzung herzustellen.[6]) Die besten Ergebnisse bekamen wir durch Belichten des in einer Kamera bei etwa 1 m Auszugslänge angebrachten Plattenstückes mittels einer vorgesetzten beleuchteten Mattscheibe von 1 cm Durchmesser und durch rasches Entwickeln mittels konz. Hydrochinons oder Rodinals. Besondere Sorgfalt erfordert auch das Trocknen; langsamer trocknende Partien (bei gewöhnlichem Trocknungsverfahren die Plattenmitte) zeigen geringere Schwärzung; sehr deutlich tritt diese Tat-

sache hervor, wenn man die Trocknungsgeschwindigkeit an einer bestimmten Stelle durch einen auf $^1/_2$ mm genäherten Glasstreifen stark vermindert. Am zweckmäßigsten erscheint freiwilliges Trocknen der frei aufgestellten Platte in vertikaler Stellung. Die trotz dieser Vorsichtsmaßregeln auftretenden Schwärzungsunterschiede sind auf mangelhafte Mischung der Emulsion, auf Gießfehler, auf Verschiedenheiten der Schichtdicke, auf ungleichförmiges Trocknen der Gußschicht und auf damit verbundene lokale Elektrolytanreicherungen zurückzuführen.[7])

Notwendigkeit isotoper Messung.

Will man irgendwelche geringfügigen Änderungen einer Platte durch Schwärzungsbestimmungen feststellen, so ist es, wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, durchaus notwendig, die Vergleichsmessungen stets an genau der nämlichen Plattenstelle durchzuführen, also „isotope" Messungen vorzunehmen.

Zeitliche Veränderungen der Schwärzung.

An einzelnen Plattenstücken wurden bei wiederholter Messung in längeren Zeitintervallen Schwärzungsänderungen beiderlei Vorzeichens festgestellt, die etwas größer waren, als die vermutlichen Höchstabweichungen infolge subjektiver Änderungen. Um auf diesem durch vielerlei Fehlerquellen gefährdeten Gebiet zu einiger Klarheit zu gelangen, schien es uns zunächst das wichtigste, die Einflüsse aufzusuchen, welche eine unzweifelhafte Änderung der Schwärzung hervorzurufen vermögen.

Einfluß des Quellungszustandes.

Tab. 4 zeigt den Zusammenhang zwischen Quellungszustand, Silberkornschicht-Dicke (*D*)[8]) und Schwärzung (*S*), der durchaus den Erwartungen entspricht.

Tabelle 4.

		Plattenstelle			
		A		B	
Nach der		*S*	*D*(mm)	*S*	*D*(mm)
4. Quellung	feucht	0,340	0,047	0,352	—
	trocken	0,364	0,025	0,368	0,018
5. Quellung	feucht	0,344	0,068	0,349	0,075
	trocken	0,367	0,021	0,365	0,028
6. Quellung	feucht	0,346	0,075	0,350	0,080
	trocken	0,360	0,026	0,363	0,034

Die Messung der „feuchten“ Platte erfolgte etwa $^1/_2$ Stunde nach der Quellung in Wasser. Bei der Behandlung einer lufttrockenen Platte mit Wasserdampf (bei 20°) wurden wechselnde Ergebnisse erhalten. Über konz. H_2SO_4 nimmt die Schwärzung stets zu, über $CaCl_2$ merkwürdigerweise (selbst nach Wasserdampfbehandlung) vielfach ab.[9])

Auf Grund des „Tropfeneffektes“ erwarteten wir einen erheblichen Einfluß vorhergegangener Quellung auf die Schwärzung; in der Tat wurde an einer Agfa-Extrarapidplatte bei 16 Versuchen stets eine Abnahme der Schwärzung um 0,04—0,09 (bei Schwärzungswerten zwischen 0,74—1,01) beobachtet. An einer anderen Platte gleicher Marke, an Agfa-Spezial- und an Lomberg-Extrarapid-Platten wurden dagegen nur geringfügige Änderungen beiderlei Vorzeichens gefunden. Herstellung und Vorgeschichte der Platte sind offenbar von großem Einfluß; mit Formaldehyd gegerbte Schichten ergaben z. B. keinen deutlichen „Tropfeneffekt“. Es muß aber betont werden, daß der „Tropfeneffekt“ bei subjektiver Betrachtung meist eine sehr viel stärkere Schwärzungsabnahme vermuten läßt, als bei der Photometrierung gefunden wird. Hier spielen psychologische Einflüsse mit, die durch den dunklen Ring kompliziert werden. Taucht man ein Negativstück stufenweise in Wasser, so daß Zonen von verschiedenen Quellungszeiten entstehen, so beobachtet man nach dem Trocknen vielfach (bes. bei Agfa-Extrarapid-Platten) eine stufenweise Schwärzungsabnahme; an den Grenzen treten dunklere Streifen auf. Die Verhältnisse sollen durch Registrierungen mit dem P. P. Kochschen Photometer näher verfolgt werden. Die Trocknungsgeschwindigkeit ist von großem Einfluß auf diese Effekte, auch auf die eigentümlichen, an der Grenze zwischen gequollener und nicht gequollener Schicht auftretenden Diffussionserscheinungen, Wulstbildungen u. a. Auch verhalten sich AgBr-Gelatine und Ag-Gelatine verschieden. Über diese Verhältnisse soll später berichtet werden.

Ein paar Worte über die Änderung von Reflexion und Transparenz durch Quellung mögen hier noch Platz finden. Gequollene Negativstellen zeigen nach schnellem Trocknen (über H_2SO_4 oder an der Luft; nicht beim Trocknen an mit Wasserdampf fast gesättigter Atmosphäre!) eine starke Erhöhung des Reflexionsvermögens. Andererseits ist die Transparenz durch die Quellung vermindert: Schriftzeichen erscheinen durch die gequollene und wieder getrocknete Partie hindurch undeutlicher, Farbpigmente matter, als

durch nicht gequollene Negativstellen betrachtet. Diese Erscheinungen lassen sich vorläufig noch nicht befriedigend deuten; es ist nicht recht einzusehen, warum eine neuerliche Quellung an dem Negativ, das bereits beim Entwickeln, Fixieren und Auswaschen so energische Quellungsprozeduren erlitten hat, derartig starke Effekte gibt; es ist auch bemerkenswert, daß eine nochmalige Quellung nunmehr wenig wirksam ist. Die kolloidchemischen Vorgänge bei derartigen Prozessen sind uns zurzeit noch zu wenig bekannt.

Schließlich sei noch auf die Bedeutung des Brechungsexponenten für das optische Verhalten photographischer Schichten hingewiesen. Enthält die Gelatine einen farblosen, fein verteilten Fremdstoff, so bewirkt dieser keine Trübung, wenn sein Brechungsexponent dem der Gelatine sehr nahe kommt. Ist dies für trockene Gelatine der Fall, so wird beim Quellen eine Trübung auftreten; z. B. zeigt $BaSO_4$-Gelatine im trockenen Zustand kaum merkliche, im gequollenen dagegen starke Trübung. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei $CaCO_3$-Gelatine. Es ist möglich, daß derartige Umstände bei den Schwärzungsänderungen durch Wasseraufnahme usw. mitspielen.

Da aus mancherlei Gründen die Kenntnis der Brechungsexponenten für die photographischen Bindemittel und einige andere Kolloide wünschenswert ist, haben wir mittels des Kohlrausch-schen Totalreflektometers an Schichten auf schwarzen Glasplättchen bei 20° folgende Werte ermittelt:

	Gelatine 5% hart, Emuls. Stoess	Agar-Agar 3%	Hühnereiweiß 20%	Tapioka 10% weiß
$n_D =$	1,536	1,499	1,480	1,465
	Salep 1%	Kollodium 4%	Traganth 5%	
$n_D =$	1,512	1,529	1,493	
	Salep 1% + Gelatine 5%	Maisstärke 5% + Gelatine 3%		
$n_D =$	1,522	1,452		

Anmerkungen.

1) K. Schaum, Z. f. wiss. Phot. **16**. 154. 1916.

2) W. Braun, Diss. Marburg 1902.

3) s. z. B. K. Schaum und S. Selig, Z. f. wiss. Phot **22**. 148. 1923.

4) D. Katz, Erg.-Band 7 d. Z. f. Psych. 1911, S. 17. — H. Arens, Z. f. wiss. Phot. **21**. 32. 1921.

5) Das ausführliche Zahlen- und Kurvenmaterial ist in der Dissertation von Walter Stoess, Gießen 1919, enthalten.

6) A. Callier, Phot. Journ. 1913, S. 242.

7) S. Anm. 6); ferner die Arbeiten von Lüppo-Cramer, R. Ed. Liesegang u. a.

8) K. Schaum und V. Bellach, Phys. Zeitschr. 4. 4; 177. 1902.

9) S. dazu auch Anm. 2.

Das Schwärzungsgesetz beim Pigmentverfahren.

Von

Viktor Richter, München.

Mit 2 Figuren im Text.

Für die meisten photochemischen Reaktionen gilt das Bunsen-Roscoesche Gesetz, welches besagt, daß der photochemische Effekt gleich ist dem Produkt aus Lichtintensität mal Zeit. Das Bromsilberverfahren mit nachfolgender Entwicklung bildet bekanntlich eine Ausnahme: Hier kommt das Schwarzschildsche Gesetz zur Anwendung. Für das Pigmentverfahren ist die Beziehung zwischen der Schwärzung S und der Lichtintensität I meines Wissens noch nicht festgestellt worden. Auf Veranlassung von Herrn Dr. v. Angerer habe ich Untersuchungen hierüber angestellt, über die im folgenden berichtet werden soll.

Die Ungenauigkeit der Übertragung suchte ich dadurch zu vermeiden, daß ich nach dem Rezept von Liesegang „Pigmentplatten“ herstellte: 12 g gewöhnliche Gelatine wurden in 30 g destilliertem Wasser zum Aufquellen gebracht, bei einer Temperatur von 50—60 Grad geschmolzen, durch Flanell filtriert, sodann mit 0,6 g zerriebener schwarzer chinesischer Tusche verrührt. Dieser Pigmentbrei wurde nochmals auf 50 Grad erwärmt, um die Bildung von Luftblasen zu vermeiden, abermals filtriert und dann auf die Glasplatten, die entsprechend der Kassette des Scheinerschen Sensitometers die Größe 6,5 × 18 cm hatten und horizontal gelegt waren, ziemlich dick aufgegossen. Die Menge, die eben genannt war, reichte für 4 Platten. Nach 8—10 Stunden war der Guß getrocknet. Vor der Verwendung wurden die Platten in einer 1 % Kaliumbichromatlösung, der einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, 5 Minuten lang sensibilisiert und ebensolange in Alkohol gebadet, um sie beschleunigt getrocknet zu erhalten.

Da befürchtet werden mußte, daß die letzten Spuren der durch das Licht unlöslich gewordenen Pigmentschicht nicht genügend auf dem blanken Glas haften könnten, wurden bei einigen Versuchen unbelichtet ausfixierte Bromsilberplatten verwendet, deren Schicht mit Formalin gehärtet war, und auf diese der oben genannte Guß aufgebracht. Letztere zeigten jedoch keine merkliche Abweichung.

Etwa 3 Stunden nach der Sensibilisation wurden die Platten mit Hilfe des Scheinerschen Sensitometers exponiert. Das benutzte Sensitometer besaß 8 Felder von doppelter Größe der sonst gebräuchlichen. Als Lichtquelle diente die Sonne. Der Apparat wurde im Freien aufgestellt und so geneigt, daß die Sonnenstrahlen senkrecht und zwar auf die Glasseite der Platte auftrafen. Um Ungleichheiten in Schicht oder Entwicklung möglichst auszugleichen, wurde zunächst nur ein Streifen von der Größe 2×18 cm belichtet, sodann die Platte in ihrer Ebene um 180 Grad gedreht und jetzt der vorher abgedunkelte Streifen dem Lichte ausgesetzt. So lagen verschiedene Felder zentralsymmetrisch zum ersten Streifen. Die Versuche wurden zwischen dem 22. und 28. August 1922 angestellt, entweder vormittags zwischen 9 und 11 Uhr oder nachmittags zwischen 3 und 5 Uhr; die Belichtungszeit variierte von 4 bis 18 Minuten.

Zur Photometrierung der Platten bediente ich mich der lichtelektrischen Zelle: Die Strahlen einer Halbwattlampe trafen, von zwei Blenden begrenzt und durch eine Linse konzentriert, diffus auf das zu messende Feld, hinter dem sich eine Kaliumzelle von Elster und Geitel befand. Nach Hurter und Driffield definiert man die Schwärzung S einer photographischen Schicht als den dekadischen Logarithmus aus dem Quotienten Auffallendes Licht: Austretendes Licht

$$S = \log \frac{J_0}{J} = \log J_0 - \log J.$$

Andererseits ist der Ausschlag des mit einer Photozelle in normaler Schaltung verbundenen Galvanometers proportional der auffallenden Lichtintensität.

Somit waren die Ausschläge, die eine konstant gehaltene Lichtquelle bei dem an die Photozelle angeschlossenen Galvanometer hervorrief, einmal, wenn sie durch die blanke Glasplatte hindurch und dann wenn sie durch das geschwärzte Feld ihre Strahlen sandte, maßgebend für die Berechnung der Schwärzung S unseres Feldes.



Bei Schwärzungskurven ist es üblich, die Logarithmen der Intensitäten als Abszissen, die Schwärzungswerte S als Ordinaten aufzutragen. Da bei unseren Versuchen für eine und dieselbe Platte die Belichtungszeiten aller Felder gleichlang waren, sind die Abszissen bis auf eine von dem Proportionalitätsfaktor herrührende

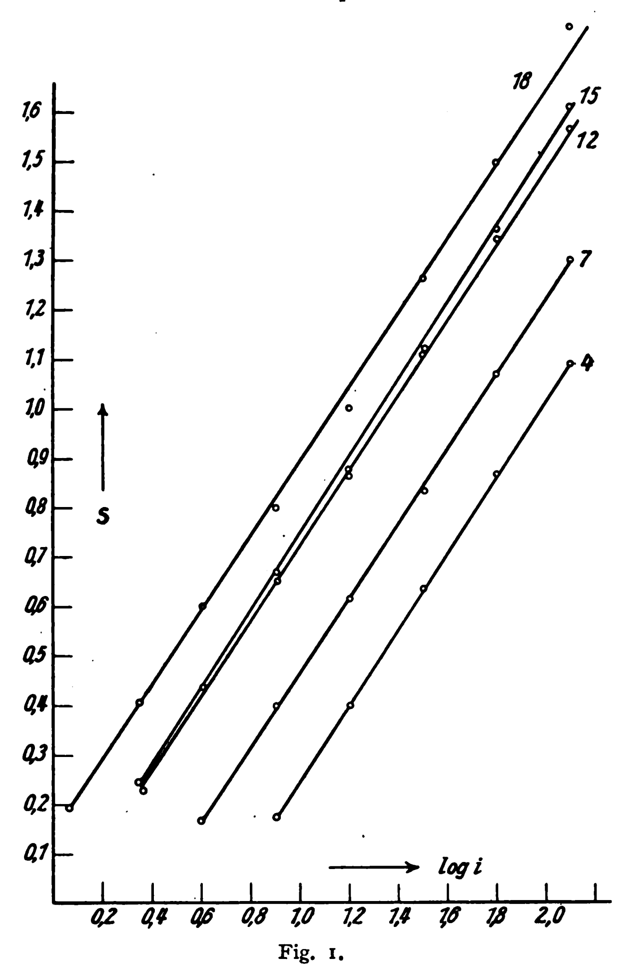


Fig. 1.

additive Größe gleich der Gradzahl der Sektoren des Sensitometers. Die Photometrierung der beiden Skalen gab in der Regel fast übereinstimmende Werte, aus denen für jedes Feld das Mittel genommen wurde.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse sämtlicher Versuche eingezeichnet; Abszissen sind die Logarithmen der Intensitäten, Ordinaten die

Schwärzungen, die Parameter der einzelnen Kurven sind die Belichtungszeiten: 18, 15, 12, 7 und 4 Minuten. Man erkennt, daß sich durch die Punkte zwanglos gerade Linien legen lassen. Die Schwärzung ist demnach in dem beobachteten Bereich eine lineare Funktion vom Logarithmus der Intensität. Im Gegensatz zu Brom-

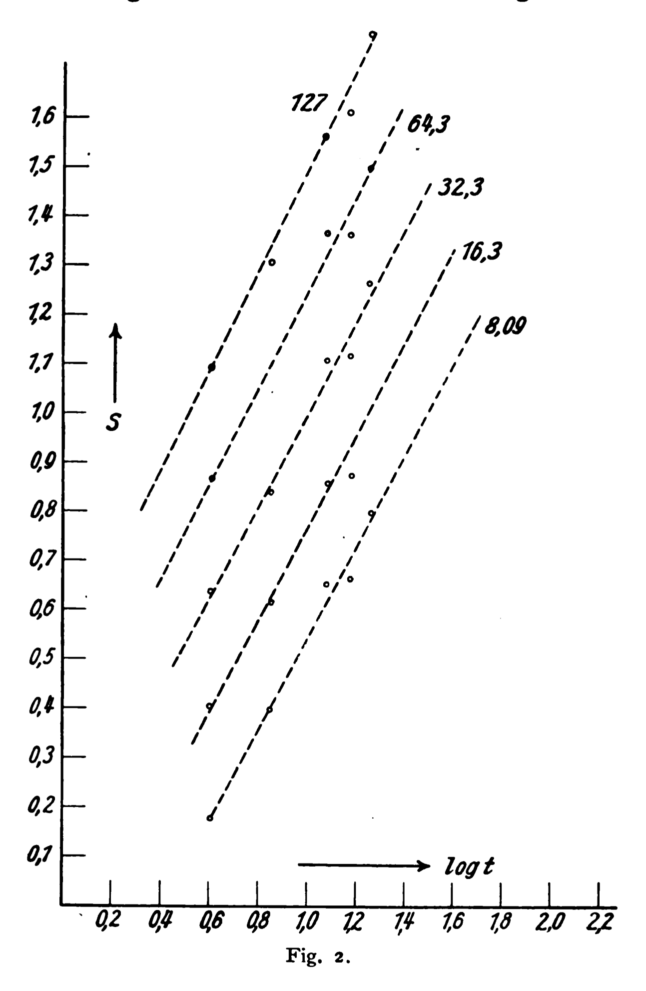


Fig. 2.

silberplatten lassen sich also hier trotz des großen Intensitätsintervalles (ca. 1 : 100) keine Gebiete der Über- bzw. Unterexposition unterscheiden. Bei kurzer Exposition wurden nur wenige Felder geschwärzt, eine Schleierbildung konnte nirgends nachgewiesen werden, so daß offenbar ein Schwellenwert existiert.

Um die Abhängigkeit der Schwärzung von der Belichtung bei

konstant gehaltener Intensität durch ausgeglichene Kurven darzustellen, sind in Fig. 2 die Logarithmen der Belichtungszeiten als Abszissen, die Schwärzungen als Ordinaten, die Intensitäten als Parameter gewählt. Aus dem linearen Verlauf dieser Kurven und der von Fig. 1 geht hervor, daß nur entweder das Bunsen-Roscoesche ($i \cdot t$) oder das Schwarzschildsche Gesetz ($i \cdot t^p$) gelten kann. Direkt aus der Neigung der Geraden kann der Exponent von t nicht entnommen werden, da Zeit- und Intensitätsmaßstab willkürlich sind. Vielmehr ist die Entscheidung so zu treffen: Gilt das Bunsen-Roscoesche Gesetz, so müssen die zu einer bestimmten Schwärzung (z. B. $S = 0{,}8$) gehörenden Werte des Produktes $i \cdot t$ gleich sein. Dies ist, wie man sich an Hand von Fig. 2 und Tab. 1 überzeugen kann, nicht der Fall:

Tabelle 1.
Werte von $i \cdot t$.

↓ S	$i \rightarrow$ 127	64,3	32,3	16,3	8,09
0,8	253	218	199	179	151
1,0	411	353	323	289	250
1,2	667	560	536	480	405

Berechnet man dagegen den Exponenten p aus mehreren zur selben Schwärzung gehörenden Zahlenpaaren von i und t gemäß der Gleichung $i_1 \cdot t_1{}^p = i_2 \cdot t_2{}^p$, so ergibt sich ein mittlerer Wert von 1,24, der natürlich nur für die vorliegenden Platten Gültigkeit hat. Aus Tab. 2 erkennt man die Konstanz des Produktes $i \cdot t^{1,24}$ für dieselbe Schwärzung:

Tabelle 2.
Werte von $i \cdot t^{1,24}$.

↓ S	$i \rightarrow$ 127	64,3	32,3	16,3	8,09
0,8	299	292	299	317	304
1,0	545	532	561	578	570
1,2	1049	941	1052	1082	1037

Zusammenfassung.

1. Die Schwärzung der Pigmentgelatine ergab sich in dem untersuchten Bereich bei gleicher Belichtungszeit als eine lineare Funktion des Logarithmus der auffallenden Intensität.

2. Der Bereich des geradlinigen Teiles der Schwärzungskurve erwies sich als vielmals größer wie bei der Bromsilbergelatineplatte.

Ein Umbiegen der Schwärzungskurve bei Überexposition wurde hier überhaupt nicht beobachtet. Darin liegt wohl der physikalische Grund für die satten Tiefen der Pigmentdrucke.

3. Für die Abhängigkeit der Schwärzung von der Belichtungszeit gilt das Schwarzschildsche Gesetz, dessen Exponent hier zu 1,24 gefunden wurde.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Geheimrat Zenneck für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und die Überlassung der Apparate, sowie Herrn Dr. v. Angerer für seine zahlreichen guten Ratschläge herzlich danken.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen am 6. Mai 1924.)

Über die Aktivierung des Chlors durch elektrische Entladungen.

Von

Karl Schaum und Albert Feller.

Nachdem die elektrische Aktivierung des Sauerstoffs durch zahlreiche Untersuchungen in theoretischer und in praktischer Hinsicht erfolgreich bearbeitet worden war, gelangen auch an Stickstoff sowie an Wasserstoff Aktivierungsversuche, denen vorerst hauptsächlich theoretische Bedeutung zukommt. Bezüglich des Chlors ist angegeben worden, daß seine elektrische Aktivierung nur bei gleichzeitiger Belichtung erfolge;[1]) wenn es auch denkbar erschien, daß die durch den Absorptionsvorgang geänderte Chlormolekel der Stoßionisation usw. leichter zugänglich sein könne, als die nicht absorbierende, so war es doch erforderlich, nochmals eingehend das Verhalten von „unbelichtetem" Chlor gegen elektrische Entladungsformen zu studieren, soweit man angesichts der stets mit mindestens geringer Lichtstrahlung verbundenen Entladungen von „unbelichtetem" Chlor sprechen kann. Wir konnten feststellen, daß auch unter diesen Bedingungen eine Aktivierung stattfindet, welche veranlaßt, daß derartiges Chlor ähnlich wirkt, wie das Chlor bei der „Photochlorierung".

Als unsere Versuche abgeschlossen waren, erschienen die Untersuchungen von Y. Venkataramaiah[2]), die das gleiche Er-



gebnis hinsichtlich der Aktivierungsfähigkeit des Chlors aufwiesen und die ferner den Beweis erbrachten, daß auch völlig reines, trockenes Chlor aktivierbar ist. Da Venkataramaiah als organische Chlorakzeptoren Benzol und Essigsäure verwendete, unsere Versuche sich aber im wesentlichen auf Toluol erstreckten, soll über das Verhalten des elektrisch aktivierten Chlors gegenüber diesem aromatischen Kohlenwasserstoff hier in Kürze berichtet werden.[3])

Versuchsanordnung.

Für die Aktivierungsversuche mittels Glimmentladungen diente ein Siemens-Rohr geeigneter Form, für die Versuche mit Büschel- und Funkenentladungen zwei Warburg-Röhren; die eine enthielt gegenüber einem Pt-Blech eine Pt-Spitze mit veränderlichem Abstand; die andere besaß zwei derartige Aktivierungsvorrichtungen mit konstanter Funkenlänge (sie war mit dem Siemens-Rohr kombiniert). Die Aktivierungsröhren befanden sich nebst den Chlorierungsgefäßen in einem lichtdichten Kasten, der geeignete Wände enthielt, um das Toluol gegen Belichtung von seiten der Funken usw. zu schützen. Aktivierungsgefäß und Einleitungsrohr waren miteinander verschmolzen.

Das einer Bombe entnommene, durch konz. H_2SO_4 gegangene Chlor passierte zunächst ein mit konz. H_2SO_4 gefülltes Differentialmanometer, das mittels eines Hahnes auf verschiedene Empfindlichkeiten eingestellt werden konnte, sodann das Aktivierungsgefäß und trat dann aus dem kapillarendenden Einleitungsrohr in das nicht gekühlte Chlorierungsgefäß. Der entstandene HCl- und der Cl_2-Überschuß wurden in konz. NaOH aufgefangen.

Das Toluol wurde durch mehrmaliges Destillieren über $CaCl_2$ getrocknet.

Die Aktivierung wurde unter Verwendung eines Induktors von 30 cm Funkenlänge und eines rotierenden Quecksilberunterbrechers durchgeführt.

Die Ermittelung der in einem Einzelversuch in die abgemessene Toluolmenge während der Versuchszeit eingeleiteten Chlormenge geschah auf folgende Weise. Zunächst wurde bei einer bestimmten, die Empfindlichkeit des Differentialmanometers bedingenden Hahnstellung ein Sauerstoffstrom mit verschiedenen, durch Verstellen eines hinter der H_2SO_4-Flasche liegenden Hahnes einregulierten Geschwindigkeiten, somit unter verschiedenen Manometerangaben, durch das ganze System geleitet und der Sauerstoff in einer Meß-

vorrichtung aufgefangen; daraus ergab sich die Abhängigkeit des in der Zeiteinheit durchtretenden Sauerstoffvolumens von der Manometerangabe für die betreffende Manometerhahnstellung. Diese Eichung wurde für mehrere Stellungen des Manometerhahnes durchgeführt. Nach dem Poiseuilleschen Gesetz verhalten sich die unter gleichen Umständen durch enge Röhren tretenden Volumina zweier Gase umgekehrt wie deren innere Reibungen. Wir ermittelten dementsprechend das Verhältnis der inneren Reibung des Chlors zu der des Sauerstoffs, indem wir die Zeiten maßen, die zum Ausströmen gleicher Volumina von Chlor bzw. Sauerstoff unter gleichen Bedingungen des Überdruckes usw. aus einer engen Kapillare erforderlich waren; das Verhältnis dieser Zeiten gab die auf Sauerstoff bezogene innere Reibung des Chlors; wir fanden den Wert 0,74; danach erhalten wir das in einem Einzelversuch durch das System gegangene Chlorvolumen, indem wir das für die gleiche Manometerangabe (bei der betreffenden Manometerhahnstellung) bei der Eichung gefundene Sauerstoffvolumen durch 0,74 dividieren und mit der Versuchszeit multiplizieren.

Wir haben versucht, den Chlorstrom in zwei gleich starke Teilströme zu gabeln, um unter möglichst identischen Bedingungen der Temperatur usw. je einen Versuch mit aktiviertem und mit nicht aktiviertem Chlor zu gewinnen; trotz gleicher Einstellung der beiden gleichartigen Differentialmanometer in den beiden Stromzweigen machten sich (in erster Linie wohl infolge von Unterschieden in den Mündungen der beiden Einleitungsröhren) erhebliche Störungen geltend. Es wurden deshalb direkt hintereinander die zu vergleichenden Versuche angestellt. Vergleichbar sind aber nur derartige, unter möglichst unverändert gebliebenen äußeren Bedingungen der Temperatur u. a. gewonnene Parallelversuche, was bei der Beurteilung der unten mitgeteilten Tabellen zu beachten ist.

Die Analyse des Chlorierungsproduktes geschah auf folgende Weise. Die Versuchsflüssigkeit wurde in einem kleinen Fläschchen zwecks Entfernung des gelösten Chlors an der Saugpumpe bei einem Druck von etwa 12 mm gelassen, bis 5 Minuten seit Entweichen der letzten Chlorbläschen verstrichen waren; freies Chlor war dann in der Flüssigkeit nicht mehr nachzuweisen. Von dieser Lösung wurden 0,5—1,0 cm^3 zur Bestimmung des Gesamtchlors nach Carius verwendet; eine gleiche Menge wurde durch Erhitzen mit 20 cm^3 wasserhaltigen Alkohols in Benzylalkohol usw. über-

geführt und zwar bei Gegenwart von $AgNO^3$ im Überschuß; das ausgeschiedene AgCl wurde gewichtsanalytisch bestimmt und gab den Gehalt des Reaktionsgemisches an Seitenkettenchlor (das nur auf Benzylchlorid berechnet wurde; s. unten II); die Differenz aus Gesamt- und Seitenkettenchlor lieferte den Gehalt an Kernchlor.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

SR = Siemensrohr nach Art des Ozonisators;
WR_I = Warburgrohr mit Pt-Spitze gegenüber Pt-Blech; Abstand der Funkenstrecke von der Mündung des Einleitungsrohres 28—32 cm;
WR_{II} = Warburgrohr mit zwei Funkenstrecken F_1 und F_2 im Abstand 23 bzw. 4 cm von der Mündung des Einleitungsrohres;
U = Versuch ohne Aktivierung;
A = Versuch mit Aktivierung;
K = Kernchlor;
S = Seitenkettenchlor.

Vergleichbare Parallelversuche (s. oben S. 68) sind durch Zusammenstellung im Satz kenntlich gemacht.

I. Ausnutzung des Chlors.

1. 6 Volt primär; WR_{II} bzw. *SR*; 10 cm^3 Toluol; 946 cm^3 Cl_2 in 20′.

		K + *S* I	II	Mittel	Ausnutzung des Cl_2 in %
A	Erregung bei F_1	0,670	0,690	0,680	22,7
	„ „ F_2	0,855	0,827	0,841	28,0
	„ im *SR*	0,804	0,790	0,797	26,6
U		0,641	0,648	0,645	21,5

Die besonders hohe Ausnutzung des Chlors durch Erregung bei F_2 ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß auf dem sehr kurzen Wege von F_2 bis zur Mündungsstelle keine so großen Abklingungsverluste eintreten, wie bei den anderen Versuchsanordnungen; allerdings hat hier auch eine gewisse Photochlorierung mitgespielt, da das System Toluol + Chlor bei der großen Nähe der Funkenstrecke nicht völlig vor Funkenlicht geschützt werden konnte. In dem Siemensrohr traten neben der stillen Entladung auch schwache Funkenentladungen auf, so daß die Erregung keine ganz einheitliche ist.

2. WR_I; 10 cm^3 Toluol; 1725 cm^3 Cl_2 in 20′.

	$K+S$	Ausnutzung des Cl_2 in %
A 6 Volt primär	1,041	19,6
U	0,950	17,9
A 8 Volt primär	1,278	24,2
U	1,112	20,1

II. Ausbeute an Chlorierungsprodukten.

Wie frühere Versuche gezeigt haben, sind die bei der Chlorierung des Toluols unter den vorliegenden Bedingungen zu erwartenden Mengen von Benzalchlorid, Benzotrichlorid sowie von Cl_2- und HCl-Additionsprodukten so gering, daß sie bei nachstehenden Berechnungen nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

WR_I; 10 cm^3 Toluol; 1725 cm^3 Cl_2 in 20′.

	Chlortoluol in % der angewandten Toluolmenge	Benzylchlorid in % der angewandten Toluolmenge
A 6 Volt primär	22,4	20,5
U	22,5	16,4
A 8 Volt primär	27,7	25,6
U	25,8	20,1

III. Das Verhältnis Seitenkettenchlor bei Aktivierung: Seitenkettenchlor ohne Aktivierung (S_A/S_U).

1. WR_{II} bzw. *SR*; 10 cm^3 Toluol; 946 cm^3 Cl_2 in 20′.

Volt primär	Entladungscharakter	S_A/S_U
6	Funken bei F_1	1,20
		1,19
6	Funken bei F_2	2,56
		2,44
6	Stille Entladung	1,44
		1,33
2. WR_I; Bedingungen wechselnd.		
2	Glimmentladung	1,08
2	Funken	1,20
6	„	1,24
8	„	1,28
10	„	1,35

IV. Das Verhältnis Kernchlor: Seitenkettenchlor (*K*/*S*) mit und ohne Aktivierung.

1.

	Volt primär		Entladungs-charakter	cm^3 Toluol	cm^3 Cl_2	in Min.	*K*/*S*
A	2	WR_I	Glimmentladung	60	5000	120	2,04
U	—		—				2,27
A	2	WR_I	Glimmentladung	60	5000	120	2,02
U	—		—				2,30
A	2	WR_I	Funken	60	5000	120	1,60
U	—		—				2,15
A	6	WR_I	Funken	10	1725	20	1,09
U	—		—				1,38
A	8	WR_I	Funken	10	1725	20	1,06
U	—		—				1,28
A	10	WR_I	Funken	10	830	20	1,27
U	—		—				2,06
			Funken bei F_1				1,29; 1,30
A	6	WR_{II}	Funken bei F_2	10	946	20	0,38; 0,36
		SR	Stille Entladung				1,31; 1,39
U	—		—				1,62; 1,57

2. WR_I; 10 cm^3 Toluol; Cl_2-Menge verschieden.

		K	*S*	*K* + *S*	*K*/*S*	S_A/S_U
A	10 Volt primär	0,861	0,678	1,539	1,27	1,35
U	—	1,361	0,659	2,020	2,06	

Bei dem *U*-Versuch war hier erheblich viel mehr Cl_2 durch das Toluol geschickt worden, als bei dem *A*-Versuch (vgl. die *K*-Werte); trotzdem ist der *S*-Wert für letzteren mindestens so hoch, wie für ersteren.

Die Versuchsergebnisse lassen deutlich erkennen, daß durch elektrische Entladungen (Glimm-, stille und bes. Funkenentladungen) eine verhältnismäßig langsam abklingende Aktivierung des Chlors eintritt, die z. B. bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 Litern pro Stunde in einer Rohrleitung von 2 cm Durchmesser in einer Entfernung von 20 cm von der Aktivierungsstelle noch über ein Sechstel des Anfangswertes aufwies. Die Aktivierung erstreckt sich in allererster Linie auf die Seitenkettenchlorierung; sie ist um so stärker, je höher die Primärspannung ist.

Ob die Aktivierungsprodukte Ionen des Chlors oder ein „Chloron" Cl_3 sind, läßt sich noch nicht entscheiden. Es sei noch bemerkt, daß auch nach unseren Versuchen Chlor für die Einwirkung auf Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur durch elektrische Entladungen aktiviert wird.

Über Sauerstoffhemmung bei der elektrischen Aktivierung des Chlors bzw. bei dessen Wirkungen wird später berichtet werden.

Literatur.

1) Franz Russ, Ber. Chem. Ges. **38**. 1310. 1905.
2) Chem. Zentr. 1923, I, 1411; III, 348.
3) Näheres s. bei Albert Feller, Gießener Dissertation 1922.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, Juli 1924.

Neue Bücher.

Photographie. Marie Kundt, Die Makrophotographie. Walter Thiem, Farbenphotographie. Wien 1924, Urban und Schwarzenberg (Heft 4, Abt. II des Handbuchs der biologischen Arbeitsmethoden, herausgeg. v. Emil Abderhalden). Die kurzen und klaren Darlegungen sind dazu bestimmt, den mit den Grundlagen des Photographierens vertrauten Leser mit Spezialarbeiten auf biologischem und verwandtem Gebiet vertraut zu machen. — Siegfried Boelcke, Der Lichtbildner. Stuttgart 1922, Franckh. In knapper, aber leicht faßlicher Darstellung wird eine für den Anfänger bestimmte Einführung gegeben, die durch sorgfältig ausgewählte Abbildungen bestens unterstützt wird. — Arthur Korn, Bildtelegraphie. Berlin 1923, de Gruyter (Sammlung Goeschen. Bd. 873). Der Verf. gibt eine kurze Übersicht über die Methoden und Apparate, mit deren Hilfe man auf telegraphischem Wege Handschriften, Zeichnungen, Photographien u. a. übertragen kann. Da die letzte größere Veröffentlichung über diese Probleme (das Handbuch von Korn und Glatzel) vor etwa 14 Jahren verfaßt wurde, gewinnt die vorliegende Schrift durch die Berücksichtigung der neuesten Erfahrungen erhöhtes Interesse. — In neuer Auflage sind erschienen: Photographischer Notizkalender, 23. Jahrg., Halle 1923, W. Knapp. — J. Husnik, Das Gesamtgebiet des Lichtdruckes und die Emailphotographie. Wien 1922, A. Hartleben.

Optik. Hanns Günther, Mikroskopie für Jedermann. Stuttgart, O. J. Franckh. Eine ganz elementar gehaltene, reichhaltige Darlegung über Handhabung des Mikroskops, Herstellung von Präparaten, Zeichnen und Mikrophotographieren mikroskopischer Objekte u. a. — F. Twyman, Wellenlängentabellen für Spektralanalyse. London 1923, A. Hilger.

Astrophysik. Karl Schiller, Einführung in das Studium der veränderlichen Sterne. Leipzig 1923, J. A. Barth. Der Verf. hat durch sein Buch zwei in der astronomischen Literatur bestehende Lücken ausgefüllt, indem er eine kurze zusammenfassende Darstellung des Forschungsgebietes über veränderliche Sterne, sowie ferner eine Übersicht über die verschiedenartigen Forschungsmethoden lieferte. Für die Leser unserer Zeitschrift dürften die Abschnitte über Photometrie, über photoelektrische Messungen und über die photographischen Helligkeitsbestimmungen von besonderem Interesse sein. — Annals of the Astrophysical Observatory of the Smithsonian Institution, Vol. IV. Herausgeg. von C. G. Abbot, F. E. Fowle und L. B. Aldrich, Washington 1922. — Publications of the Astronomical Observatory of the University of Michigan, Vol. III. Herausgeg. von W. J. Hussey u. a. Ann Arbor 1923. K. S.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Metzger & Wittig, Leipzig.

XXIII. Band. Heft 3/4.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

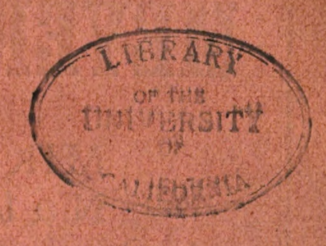
Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen





1924

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt für Deutschland pro Band G.-M. 24.—

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Seite

Karl Schaum, Photometrische und spektralphotometrische Studien. IV. Über den Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektren der Borax- und Phosphorsalzperlen. Bearbeitet von Marguerite Funck. Mit 3 Figuren im Text 73

J. Plotnikow, Über die Photochlorierung aliphatischer Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff. Bemerkung zu der Abhandlung von A. Benrath und E. Hertel. Mit 1 Figur im Text 79

Erich Stenger und G. v. Kujawa, Photographische Schwärzungsmessung. Mit 3 Figuren im Text 80

Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Reifungsprozesses 84

Lüppo-Cramer, Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes 91

Karl Schaum und Philipp Friederich, Über den angeblichen Einfluß des Lichtes auf die Elektrophorese 98

Th. Dreisch, Der Einfluß der C-H-Gruppe auf die Stärke der Absorption einiger organischer Verbindungen unter 3μ. (Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 4 Figuren im Text . . . 102

Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Reifungsprozesses. (Zweite Mitteilung) . 111

Bücherbesprechungen 119

Kleine Mitteilungen 120

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIII. Band. 1924. Heft 3 u. 4.

Photometrische und spektralphotometrische Studien. IV.

Von

Karl Schaum.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektren der Borax- und Phosphorsalzperlen.

Bearbeitet von

Marguerite Funck.

Mit 3 Figuren im Text.

Ältere spektroskopische Untersuchungen von Conroy, Rizzò, Königsberger, Houston, J. Becquerel, T. Retschinsky u. a.[1]) über den Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsspektrum eines festen Stoffes lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß bei steigender Temperatur ein bestimmtes Absorptionsband sich verbreitert, sich nach Rot verschiebt und eine Erhöhung seines Maximums erfährt, während bei sinkender Temperatur dementsprechend das Gegenteil eintritt. Es schien uns wünschenswert, das Beobachtungsmaterial durch Messungen an Stoffen zu vermehren, die eine ganz besonders starke Abhängigkeit der spektralen Absorption von der Temperatur aufweisen, nämlich an den sog. Borax- und Phosphorsalzperlen. Wir hofften dabei Stoffe mit zwar charakteristischen, aber möglichst einfachen Absorptionsspektren zu finden, bei denen eine quantitative Spektralstudie (ev. auch im Ultraroten und Ultravioletten) sowohl der Absorption wie auch der Emission zur Erweiterung der Untersuchungen von K. Schaum u. H. Wüstenfeld[2]) dienen könnte.

Herstellung der Perlen.

Die Perlen wurden an einem Platindraht erzeugt, dessen eines Ende spiralig zu einer dreifachen Öse umgebogen war; sie wurden aus reinstem Material im Gebläse zusammengeschmolzen.[3]) Wegen ihrer Hygroskopizität sind sie nur etwa 2 Stunden lang brauchbar;

ihre Entfernung aus der Öse geschah mittels heißer verdünnter Salzsäure. Es ist uns zwar gelungen, Perlen mit genau bekanntem Gehalt an farbigem Metallsalz herzustellen; da aber die Erzielung planparalleler Schichten nicht möglich war, hatte die Einhaltung bestimmter Konzentrationen keine Bedeutung; wir ermittelten deshalb, um den Einfluß von Schichtdicke und Konzentration auszuschalten, die sog. typische Farbkurve nach F. Weigert,[4]) indem wir die Größe

$$\log \varepsilon = \log \left(\log \frac{J_0}{J}\right) \pm \text{Konst.}$$

als Funktion der Wellenlänge darstellten.

Versuchsanordnung.

Im Abstand von 63 cm vom Doppelspalt eines König-Martensschen Spektralphotometers (ohne Beleuchtungsvorrichtung) befand sich eine Leitz-Bogenlampe, die eine um 4,5 cm vom Kondensorrand entfernte Mattscheibe gleichmäßig beleuchtete. 10 cm von der Mattscheibe entfernt war eine Blende mit zwei kleinen Öffnungen auf einem Kreuztisch angebracht; 1 cm vor der einen Öffnung befand sich die zu untersuchende Perle; sie konnte durch einen kleinen Bunsenbrenner (Höhe der oxydierend wirkenden Flamme 2,5 cm) erhitzt werden, wobei sich die Temperatur der Perle durch ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement annähernd bestimmen ließ. Die Temperatur lag zwischen 800 und 850°; Schwankungen innerhalb dieses Intervalls machten sich in den erhaltenen Kurven kaum geltend. Die zweite Öffnung der Blende blieb frei; sie mit einer gleichdimensionierten ungefärbten Perle zu bedecken, brachte keinen Vorteil. Ein 27 cm hinter dem Doppeldiaphragma stehendes achromatisches Objektiv entwarf ein Bild der durch die Perle hindurch beleuchteten Öffnung auf den einen, ein Bild der freien Öffnung auf den anderen Spalt des Spektralphotometers. Die gesamte Optik usw. wurde auf einer optischen Bank angeordnet.

Meßmethode.

Die Messungen erfolgten in der Weise, daß in Abständen von 10—20 mμ je fünf Einzelablesungen gemacht und aus diesen das Mittel genommen wurde; der mittlere Fehler lag meist zwischen 5 und 10′. Um von zufälligen Störungen möglichst frei zu sein, wurde das Spektrum vor- und rückwärts direkt nacheinander durchgemessen. Die Perlen, besonders die Phosphorsalzperlen, waren

wegen ihrer Hygroskopizität u. a. meist nur für eine, höchstens für zwei rasch aufeinanderfolgende spektrale Messungsreihen brauchbar; doch gaben verschiedene Perlen der gleichen Art bei Zimmertemperatur gut übereinstimmende Werte. Für jedes Metall wurden zwei Borax- und zwei Phosphorsalzperlen verschiedener Konzentration untersucht; die Kurven ergaben sich — abgesehen von

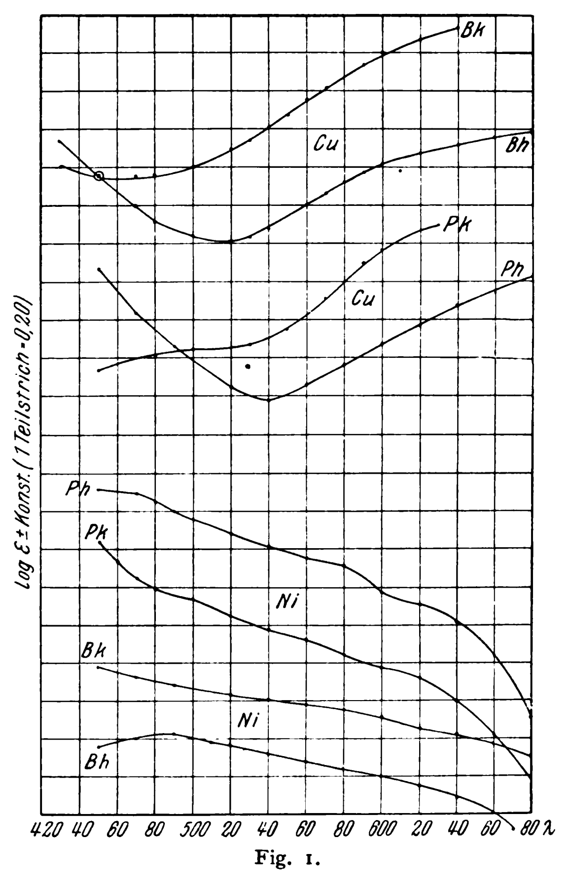


Fig. 1.

der durch die Konzentrationsverschiedenheit bedingten Parallelverschiebung — als fast identisch; im Falle geringfügiger, wohl durch Temperaturdifferenzen bedingter Abweichungen wurde der Mittelwert gebildet. Derartige Messungen wurden an der kalten sowie an der heißen Perle durchgeführt. Wir sind uns der Mängel dieser Methode wohl bewußt; Versuche, durch eine exaktere Anordnung die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen, hatten keinen Erfolg. Zum mindesten sind aber die gewonnenen typischen Farb-

kurven hinreichend, um den Temperatureinfluß auf die Lage der Absorptionsbänder zu erkennen.

Ergebnisse.

Die Fig. 1—3 geben eine Übersicht über die Resultate der Messungen.[5]) Das für die Perlen charakteristische (färbende) Metall

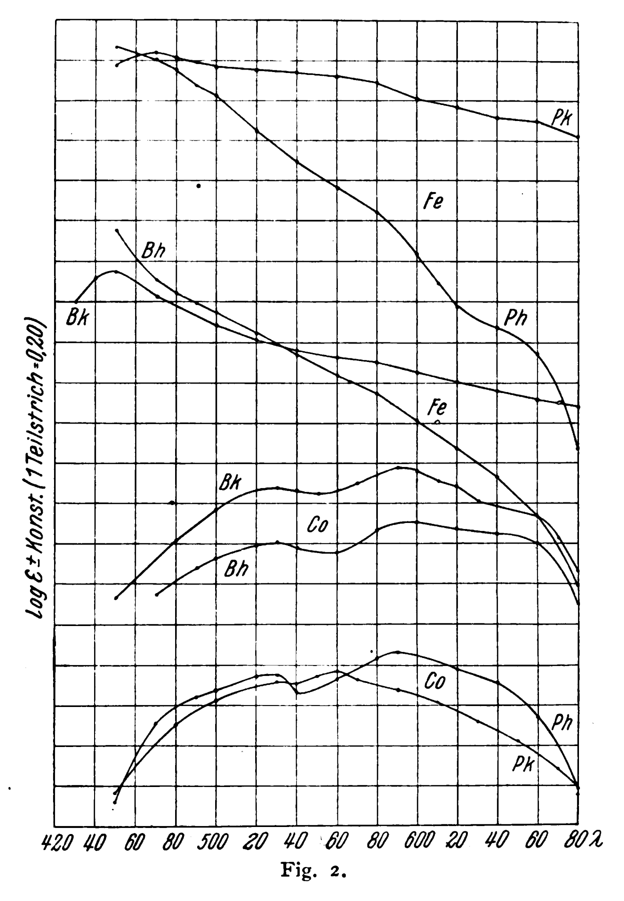


Fig. 2.

ist ins graphische Feld eingeschrieben. *Bk* und *Bh* bedeuten die kalte und die heiße Borax-, *Pk* und *Ph* die kalte und die heiße Phosphorsalzperle. Der Ordinatenmaßstab ist für alle Kurven der gleiche; die Höhenlage der Kurvenpaare im graphischen Feld ist willkürlich gewählt, doch ist die aus den Messungen folgende relative Lage für kalte und heiße Perle beibehalten worden, ohne damit besondere Feststellungen treffen zu wollen; die der direkten Wahrnehmung in mehreren Fällen offenbar widersprechende, aus

der Kurvenlage ableitbare Verminderung der Extinktion mit steigender Temperatur (s. z. B. die B-Perlen des Co) ist aller Wahrscheinlichkeit nach meist auf Differenzen in der Zusammensetzung bzw. Dimension der Perlen zurückzuführen. (Aufklärung über diesen Punkt könnten schnell aufeinanderfolgende Messungsreihen an der nämlichen Perle im kalten und im heißen Zustand bringen).

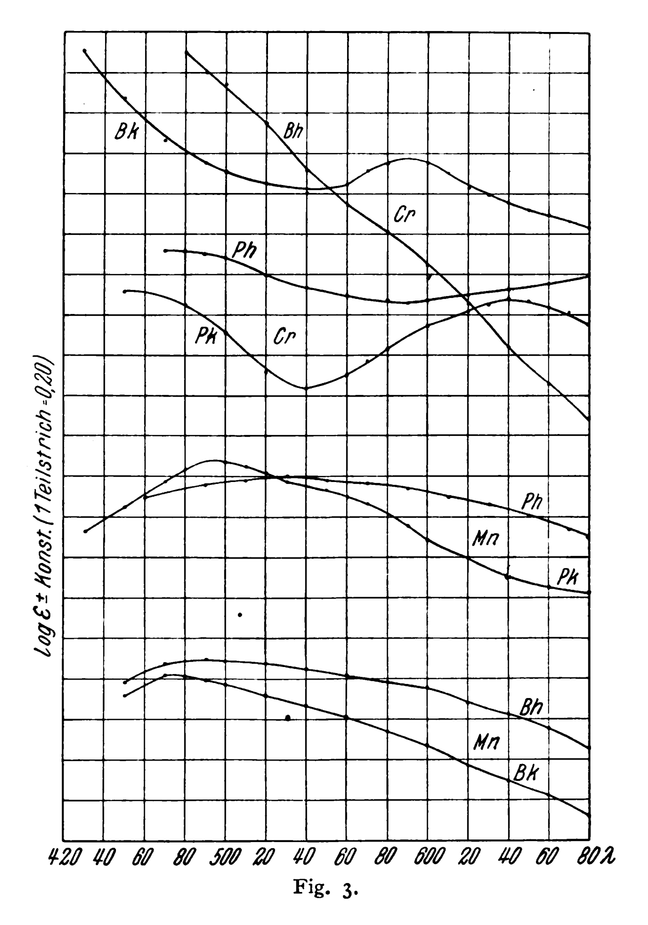


Fig. 3.

Man ersieht aus den Kurven, daß Temperaturerhöhung in den meisten Fällen eine Verschiebung des Absorptionsbandes nach Rot bewirkt, die für einzelne Bänder sehr große Beträge aufweist (s. z. B. Cu-B; Cr-P; Mn-B u. P; die beiden langwelligen Streifen bei Co-P). Gewisse Streifen scheinen jedoch von der Temperatur wenig beeinflußt zu werden (s. den kurzwelligen Streifen bei den Co-Perlen).

Über die Bandverbreiterung sowie über die Erhöhung des Maximums durch Temperatursteigerung ergeben unsere Messungen keine sicheren Aufschlüsse. Es soll versucht werden, an besonders geeignet erscheinenden Stoffen, etwa an den Cu-, Cr- und Mn-Perlen umfassende Messungen unter Einbeziehung des ultraroten und des ultravioletten Gebietes zu gewinnen.

Aus unseren Messungen darf man aufs neue schließen, daß erhebliche Temperaturänderungen auch ohne konstitutive Änderung des absorbierenden Komplexes starke Modifizierungen des Absorptionsspektrums zur Folge haben können, die sich in erster Linie auf die Lage der Bänder, nicht auf die „Struktur" des Absorptionsspektrums erstrecken. Über den koordinativen Zustand und seine eventuellen Änderungen bei den farbigen Stoffen der Borax- und Phosphorsalzperlen (es handelt sich um Grundverbindungen von der Konstitution $Me(BO_2)_2$ bzw. $MeNaPO_4$) läßt sich nichts sicheres aussagen. Es ist bemerkenswert — worauf kürzlich P. Brémond[6]) hingewiesen hat — daß vielfach die Farbtöne feuerbeständiger keramischer Farben mit den Farben der entsprechenden hydratisierten Metallionen übereinstimmen. Die in einzelnen Fällen beträchtlichen Farbunterschiede zwischen den Borax- und den Phosphorsalzperlen des nämlichen Metalls dürften vorwiegend auf Konstitutions- und Koordinationsverschiedenheiten des farbigen Stoffes, teilweise auch auf den Einfluß des „Lösungsmittels" zurückzuführen sein. Viele Bänder bzw. ausgezeichnete Kurvenpunkte sind aber wenig von der Natur des Anions bzw. des Lösungsmittels abhängig.[7])

Anmerkungen.

1) Über die ältere Literatur von M. Funck, Gießener Dissertation 1922. Von neuerer Literatur sei erwähnt: F. Henning und W. Heuse, Z. f. Phys. **20.** 132. 1923; O. Weigel, Die Naturw. **12.** 155. 1924.

2) K. Schaum und H. Wüstenfeld, Diese Zeitschr. **10.** 213. 1911.

3) S. dazu O. Lutz, Z. f. analyt. Ch. **47.** 1. 1908.

4) F. Weigert, Ber. Chem. Ges. **49.** 1496. 1916.

5) Das gesamte Zahlen- und Kurvenmaterial ist in der unter 1) genannten Dissertation enthalten.

6) P. Brémond, C. r. **176.** 1219. 1923.

7) Mitunter finden sich auch Übereinstimmungen zwischen Perlen- und Gläserspektren (s. die Maxima $\sim$ 530 bei Co, die Minima $\sim$ 540—550 bei Cr, $\sim$ 520—540 bei Cu u. a.; vgl. dazu P. P. Fedotieff, Z. anorg. u. allgem. Chem. **134.** 87. 1924.)

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, Juli 1924.

Bemerkung zu der Abhandlung
von A. Benrath und E. Hertel:

Über die Photochlorierung aliphatischer Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff.[1])

Von

J. Plotnikow.

Mit 1 Figur im Text.

Die genannten Autoren glauben durch ihre qualitativen Versuche bewiesen zu haben, daß die von mir gefundenen periodischen Erscheinungen bei Lichtreaktionen nicht existieren. Wenn man aber ihre Belichtungsversuche mit Chlor-Tetrachlorkohlenstofflösungen genauer ansieht bzw. graphisch darstellt, erkennt man

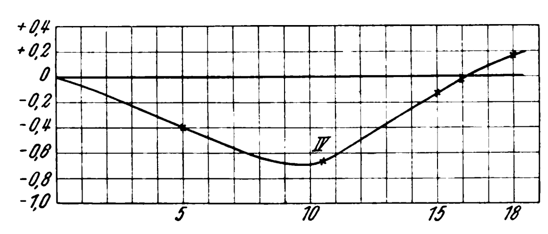


Fig. 1.

zum mindesten die Neigung zu einer Periode, im Versuch IV sogar eine klar ausgeprägte Periode (s. die Figur, in der auf der Ordinate die Differenzen der Chlorkonzentration in Millimolen, auf der Abszisse die Zeit in Stunden angegeben sind). Falls die Versuche sich, ähnlich wie bei meinen Untersuchungen, über mindestens 40 Stunden erstreckt hätten, würde die Periodizität noch deutlicher zum Ausdruck gekommen sein. Bei den letzten zwei Versuchsreihen haben die Autoren eine lineare Zunahme der Chlorkonzentration festgestellt; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei monatelanger Belichtung sich auch eine Periodizität ergeben hätte, wie es bei meinen Versuchen der Fall war.

Somit beweisen auch diese Versuche die Existenz dieser merkwürdigen Erscheinung, deren nähere Untersuchung von großem Interesse wäre, da ihr Vorhandensein beim Pflanzenwachstum wohl anzunehmen ist.

In der genannten Arbeit fehlen einige Literaturangaben: Daß Tetrachlorkohlenstoff im Quarzlampenlicht sich zersetzt, habe ich schon vor vier Jahren gezeigt[2]); daß Chlor auf Chloroform wirkt, hat A. W. Hoffmann (1860), wie Chlor auf Essigsäure einwirkt, haben Dumas (1839), in neuerer Zeit Matteucci und Goldberg, untersucht. Weiter sei bemerkt, daß die Berechnung des Reaktionsverlaufes ohne Kenntnis der Lichtabsorptionsverhältnisse keinen photochemischen Sinn hat. Die Ausführung photochemischer Messungen in nicht monochromatischem Licht ist ebensowenig zweckmäßig, wie die Verwendung von nicht destilliertem Wasser bei exakten Versuchen; die Verfasser haben weder monochromatische Strahlung verwendet, noch überhaupt ihre Lichtquelle angegeben. Ich kann solchen Versuchen keinen sonderlichen Wert zumessen.[3])

Anmerkungen.

1) Diese Zeitschr. **23**. 30. 1924.

2) J. Plotnikow, Lehrb. d. allg. Photochemie, S. 548; 631. 1920.

3) Auf die von den Autoren herangezogene Arbeit von H. Grüss und auf die vor kurzem erschienene Kritik von H. v. Halban werde ich bei anderer Gelegenheit näher eingehen.

Zagreb, Physikalisch-chemisches Institut der Königlichen Technischen Hochschule. 17. Juni 1924.

Photographische Schwärzungsmessung.

Von Erich Stenger und G. v. Kujawa.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Ausmessung der Schwärzungskurven bildet bekanntlich einen notwendigen, jedoch keineswegs angenehmen Teil der praktischen und wissenschaftlichen Arbeit in der Photographie. Von den hierfür angegebenen Apparaten hat sich seit vielen Jahren das Polarisationsphotometer von Martens bewährt[1]), verbessert von Callier[2]); neuer ist der Densograph von Goldberg[3]).

[1]) Eders Handbuch **I**. 3. 1912. S. 200.

[2]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **VII**. 1909. S. 257.

[3]) Eders Handbuch **I**. 3. 1912. S. 206.

Beim Martens-Photometer wird das Licht einer 4-Volt-Glühlampe geteilt: ein Teil gelangt durch die zu messende Platte in das Auge, ein anderer Teil geht durch eine Polarisationsvorrichtung und kann durch Drehung des Polarisationsprismas in seiner Intensität geschwächt werden, bis seine Helligkeit gleich der durch die zu messende Platte gehenden Helligkeit ist. Der Drehungswinkel des Prismas gibt dann in einfacher Beziehung die Schwärzung der Platte. Es ist nämlich die Dichte D = 2 · (log · tang Dichtewinkel — log · tang Schleierwinkel). Ist also z. B. für eine Platte an der hellsten Stelle $\alpha = 10{,}4^0$, an einer zu messenden Stelle $\beta = 42{,}8^0$, so ist die Dichte:

$$\log \cdot \text{tang } 10{,}4^0 = 9{,}264 - 10;$$
$$\log \cdot \text{tang } 42{,}8^0 = 9{,}967 - 10;$$
$$0{,}703$$
$$\text{Dichte} = 1{,}41.$$

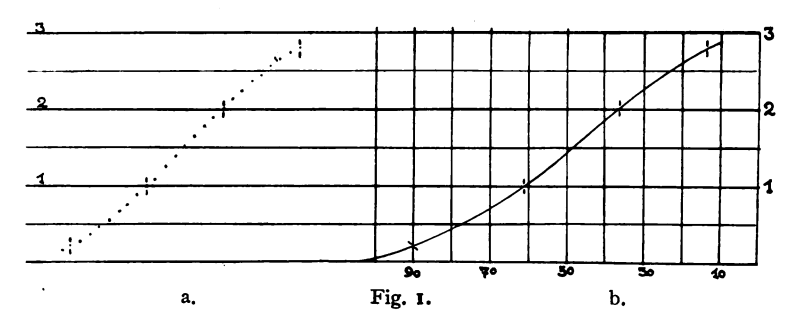
Mit den errechneten Dichten läßt sich dann in bekannter Weise die Schwärzungskurve zeichnen.

Beim Goldbergschen Densographen wird unter Anwendung zweier Lämpchen die Dichte der Platte mit einem Graukeil verglichen, wobei dem Keil eine Schreibvorrichtung so zugeordnet ist, daß man ohne Ablesung sofort die Schwärzungskurve erhält. Jede das Auge des Beobachters störende Ablesung, sowie die Umrechnung der erhaltenen Zahlen und ihre graphische Darstellung fallen fort.

Wir haben im Folgenden einen Vergleich der Messungsergebnisse der beiden Apparate angestellt, wobei die Zahlen des Densographen aus der Kurve abgelesen sind. Es ergaben sich für eine im Eder-Hecht belichtete Trockenplatte folgende Werte (Tabelle im Auszug):

Eder-Hecht-Grade	Martens	Densograph
10	2,88	2,80
20	2,61	2,59
30	2,31	2,25
40	1,88	1,90
50	1,42	1,50
60	1,05	1,01
70	0,70	0,64
80	0,45	0,36
90	0,21	0,14

Es ergeben sich Differenzen bis zu 0,10 im Höchstfalle. Die Durchmessung einer Anzahl anderer Platten ergab das Gleiche. Um zu sehen, ob es sich um einen systematischen Fehler handelt,



a. Fig. 1. b.

wurden die erhaltenen Kurven graphisch umgerechnet, indem zwei Punkte als übereinstimmend angenommen wurden. Die Platte mit den obenstehenden Zahlen zeigt dabei folgendes Bild:

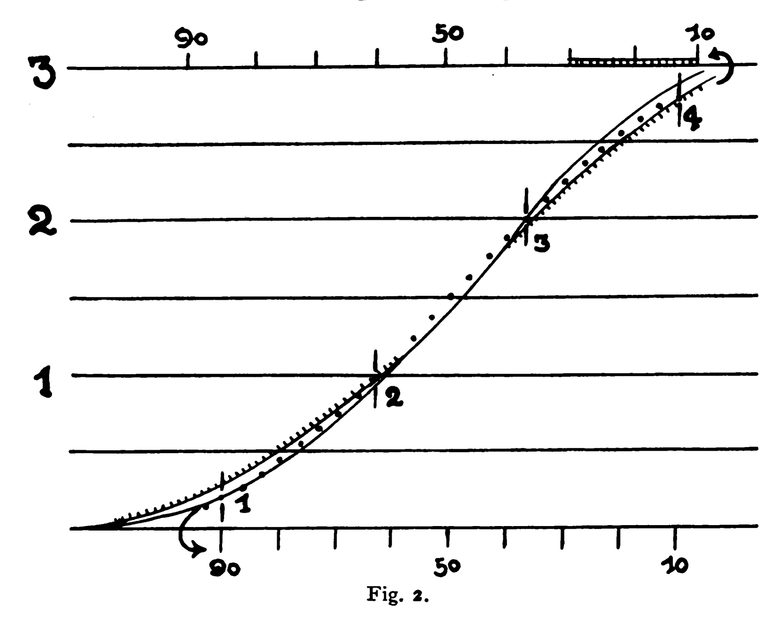


Fig. 2.

1 a zeigt die dem Densographen entnommene Kurve;

1 b gibt die Kurve nach dem Martens-Apparat im Zentimeternetz;

2 zeigt das Ergebnis der Umzeichnung; für die eine Kurve (glatte Linie) stimmen die Punkte 1 und 3, für die andere die Punkte 2 und 4 überein (im mittleren Teile fallen beide Kurven



zusammen); unten bzw. oben ist der zugehörige Maßstab aufgetragen. Man sieht, daß die Abweichung der Kurven voneinander durchaus ungleichmäßig ist, daß von einem systematischen Fehler also nicht gesprochen werden kann. Man wird daher in Fällen, wo es sich um größere Genauigkeit handelt und demgegenüber die Schnelligkeit und Einfachheit der Messung nicht in Frage kommt, dem Martens-Instrument den Vorzug geben, da die Messungsergebnisse mit diesem als gesicherter erscheinen infolge geringerer Fehlermöglichkeit. (Gesetzmäßige Lichtschwächung durch das Polari-

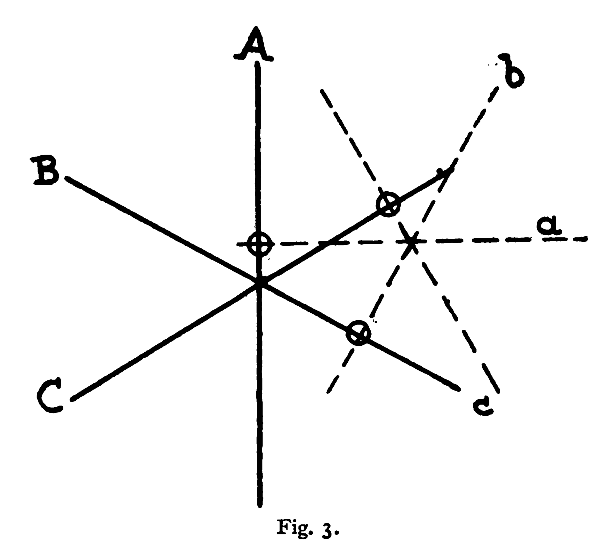


Fig. 3.

sationsprisma im Gegensatz zum Graukeil, dagegen Anwendung zweier Lichtquellen im Densographen.)

Um die für das Martens-Instrument notwendige Rechnung auszuschalten, die auch durch die von Eder[1]) und von Scheffer (Sonderdruck von Franz Schmidt und Haensch, Berlin) berechneten Tabellen nicht allzusehr erleichtert wird, da bei diesen der Schleier der Platte nicht berücksichtigt wird, hat einer von uns (v. K.) einen Rechenschieber nach Art der Sechsecktafeln konstruiert: drei Skalen A, B, C tragen die Teilungen $\log \cdot \operatorname{tang}^2 \alpha$, $\log \cdot \operatorname{tang}^2 \beta$ und C eine metrische Teilung für die Dichte. Die Ablesevorrichtung besteht aus den drei Graden a, b, c; sorgt man durch eine geeignete Vorrichtung dafür, daß die einander entsprechenden Graden A und a, B und b, C und c stets senkrecht zu einander stehen, so geben

[1]) Eders Handbuch I. 3. 1912. S. 202.

die drei Schnittpunkte (A mit a usf.) drei zusammengehörige Werte an: man stellt auf A den Schleierwinkel bzw. Nullwinkel ein, auf B den Winkel, der die Dichte angibt, und liest auf C die Dichte ab. Dieser Rechenschieber wird in handlicher Form von Franz Schmidt und Haensch in Berlin gebaut.

Berlin, Photochem. Laboratorium der Technischen Hochschule, 9. August 1924.

Zur Kenntnis des Reifungsprozesses.

Von

Lüppo-Cramer.

In Abhandlungen über den Reifungsprozeß der Bromsilbergelatine pflegt man, gewissermaßen aus didaktischen Gründen, den Vorgang so darzustellen, daß zunächst eine mehr oder weniger starke Vergrößerung des ursprünglich sehr kleinen, ja sogar — bei den „kornlosen" Emulsionen des Lippmannverfahrens — ultramikroskopisch kleinen Bromsilberkornes bis zu mehreren μ (nach Messungen von K. Schaum bis 10 μ) erfolge. In Wirklichkeit verläuft die Reifung bei den hochempfindlichen Emulsionen aber doch anders, denn die Kornvergrößerung kann hier im allgemeinen wohl überhaupt nicht beobachtet werden, weil sie viel zu rasch verläuft.

Bei den kornlosen Emulsionen wird der hohe Dispersitätsgrad dadurch erzielt und erhalten, daß verhältnismäßig sehr wenig Bromsilber in einem großen Quantum Gelatinelösung erzeugt wird, so daß die Konzentration des Bromsilbers gering ist. Durch Kochen oder die lösende Wirkung des Ammoniaks kann man hier zwar sehr wohl eine weitgehende Kornvergrößerung erzielen, aber doch nicht in dem für hochempfindliche Emulsionen erwünschten Grade, schon deshalb nicht, weil die „Keimreichweite" nicht genügend groß ist, um aus der stark verdünnten Bromsilbersuspension auf dem Wege über die Lösung genügend „Nährmaterial" für das Kristallwachstum anziehen zu können. In der Technik gebraucht man auch Schichten, bei denen auf ein Teil Halogensilber höchstens zwei bis drei Teile Gelatine kommen, während bei jenen kornlosen Emulsionen der Gelatinegehalt viel größer ist (bis zu zehnmal mehr

als AgBr). So wird denn auch bei der Herstellung grobkörniger Emulsionen gleich von vornherein in viel größerer Bromsilberkonzentration gearbeitet und es ist, wenn der eigentliche Emulgierungsprozeß, d. h. die Zumischung des Silbersalzes zur Bromsalzgelatine beendet ist, das endgültige Korn wohl in den meisten Fällen schon fertig ausgebildet. Selbstverständlich liegen hier zahllose Möglichkeiten des Operierens vor, aber man greift zur Klarlegung der Verhältnisse am zweckmäßigsten die übersichtlichsten Fälle heraus. Allerdings kann man es nicht vermeiden, daß während der Mischung der Emulsion, die immerhin doch einige Zeit dauert, sich nicht auch schon der zweite Teil der Reifung, der in der spurenweisen Reduktion des Bromsilbers durch die Gelatine besteht, in mehr oder weniger hohem Grade geltend macht. Es ist mit anderen Worten nicht immer ohne weiteres möglich, den ausschließlich auf der Kristallvergrößerung beruhenden Teil des Gesamtreifungsprozesses für sich allein zu fassen. Wenigstens hat man in der Technik keine Veranlassung, die Prozesse getrennt zu verfolgen und daher ist auch wohl keine große Erfahrung nach dieser Richtung hin vorhanden, jedenfalls in der Literatur nicht bekannt geworden. Immerhin kann man aber doch bei manchen Emulsionen sehr gut ein Stadium abfassen, in dem eine Veränderung der Konstruktur, soweit diese mikroskopisch erkennbar ist, nicht mehr eintritt, wohl aber noch eine manchmal sehr große Empfindlichkeitszunahme während der weiteren Digestion in der Wärme erfolgt.

Natürlich ist mit der Tatsache, daß mikroskopisch keine Veränderung an den Bromsilberkristallen im Durchschnitt mehr zu erkennen ist, nicht gesagt, daß nicht doch noch irgendwelche Veränderungen in ihrer inneren Struktur vor sich gegangen sein könnten. Besonders bei Ammoniakemulsionen wird man leicht geneigt sein, anzunehmen, daß infolge der hier besonders sinnfälligen Umkristallisation derartige Veränderungen auch noch nachträglich eine Rolle spielen könnten, die der mikroskopischen Beobachtung unzugänglich wären. Es wurden daher für die vorliegenden Versuche Emulsionen gewählt, die ohne Ammoniak, d. h. nach dem Siedeverfahren hergestellt wurden und die eine verhältnismäßig noch geringe Empfindlichkeit zeigten, nachdem schon die endgültige Durchschnittskristallgröße erreicht war. Diese Emulsionen nahmen aber beim weiteren Sieden (auch nach dem vorherigen Auswaschen der Salze) noch um das 20 bis 30fache an

Empfindlichkeit zu, d. h. um annähernd dasselbe sensitometrische Bild zu erzielen wie vorher, war eine so viel kürzere Exposition ausreichend. Eine ganz ähnliche Angabe hat übrigens unlängst B. V. Storr[1]) gemacht, der schreibt:

„Herr Bloch teilte eine Emulsion in zwei Teile, gab der einen Hälfte eine Behandlung, die durchaus als normaler Prozeß zu bezeichnen ist und fand dann, obgleich beide Teile in bezug auf Korngröße und -verteilung nicht voneinander zu unterscheiden waren, daß die nachbehandelte Hälfte ungefähr 12mal empfindlicher war als die andere."

Schon vor langer Zeit[2]) zeigte ich, daß man die Richtigkeit der zuerst von I. M. Eder aufgestellten und in der Folge von vielen Forschern angenommenen, von andern aber auch mehr oder weniger deutlich vernachlässigten Reduktionstheorie der Reifung experimentell dadurch beweisen kann, daß man fertige Trockenplatten verschiedener Empfindlichkeit mit geeigneten Silberlösungsmitteln, z. B. Chromsäuremischung behandelt. Je höher die Lichtempfindlichkeit der Platte, desto stärker ist nämlich unter sonst vergleichbaren Umständen im allgemeinen der Rückgang der Empfindlichkeit nach der Behandlung mit Chromsäure. Ich stellte auch Bromsilberschichten in stark saurer Lösung bei Bromsalzüberschuß her, bei denen die Möglichkeit einer Reduktionskeimbildung so gut wie ausgeschlossen war und bei diesen hatte in der Tat die gleiche Behandlung mit Chromsäure gar keinen Einfluß auf die Lichtempfindlichkeit. Auch Bromsilberkollodium wird durch Behandlung mit Chromsäure in seiner Empfindlichkeit gar nicht verändert, weil hier keine Reduktionsspuren vorhanden sind, die zerstört werden könnten.[3])

Meine zitierte Originalarbeit über diese Art von Reifungszerstörung scheint leider wenig bekannt zu sein, denn es ist vielfach anscheinend übersehen worden, daß ich die von vornherein vielleicht verdächtigen Nebenwirkungen der Chromsäure auf die Gelatine sowie die Schwierigkeit ihrer völligen Eliminierung aus der Schicht sehr wohl berücksichtigt hatte und daß der entscheidende stets negativ ausfallende Parallelversuch mit tatsächlich keimfreien Platten doch beweist, daß allen neueren Spekulationen über mögliche und unmögliche Nebenwirkungen der Chromsäure[4]) (deren sachverständige Anwendung vorausgesetzt) bereits von mir damals begegnet wurde.

Die früher beschriebenen Versuche über die Keimzerstörung

hatten nun allerdings sehr wohl bewiesen, daß ein großer Teil der Empfindlichkeitszunahme bei der Reifung eben auf jener Wirkung der Reduktionskeime beruhen muß, sie litten aber an dem Mißstande, daß Emulsionen ganz verschiedener Herstellungsweise und zum Teil auch verschiedener chemischer Zusammensetzung (in bezug auf den AgJ-Gehalt) miteinander verglichen werden mußten, deren Empfindlichkeitsunterschiede daher auch wohl wenigstens zum Teil noch andern Momenten zugeschrieben werden konnten.

Der oben angedeutete Versuch mit Emulsionen derselben Anfangsherstellung und gleicher durchschnittlicher Korngröße, von denen der eine Teil nur weiter der Wärmewirkung ausgesetzt wurde, versprach nun die Resultate wesentlich eindeutiger und sicherer zu gestalten.

Platten der beiden Emulsionsteile (A ursprüngliche, B weiter digerierte Hälfte) wurden 10 Minuten lang in Chromsäuremischung[5]) gebadet, unter Zwischenschaltung eines Bisulfitbades oder auch eines 10 prozentigen Bades von KNO_3 oder Na_2SO_4 (zur Adsorptionsverdrängung der Chromsäure[6]) gründlich gewaschen und getrocknet. Der Rückgang in der Empfindlichkeit betrug bei der B-Platte (bei einer willkürlichen Lichtquelle) durchschnittlich rund 50 Grad Eder-Hecht. Da eine Zunahme der Empfindlichkeit um 10 Grad E.-H. eine Empfindlichkeitssteigerung um das $2\,{}^1/_2$ fache bedeutet, so würden die 50 Grade einer rund 100 fachen Steigerung entsprechen; bei variierten Expositionen unter der Skala zeigte sich aber der Unterschied wesentlich größer, denn die ursprüngliche B-Platte entsprach nach 5 Sek. langer Belichtung einer einstündigen Belichtung der mit CrO_3 nachbehandelten, was einen Unterschied von mehr als 1:700 bedeutet. Eine so gewaltige Empfindlichkeitsverringerung ist also infolge der Keimzerstörung eingetreten.

A- und B-Platten unterschieden sich nach der Keimzerstörung bei den meisten Versuchsemulsionen verhältnismäßig wenig mehr voneinander, in keinem Falle war die B-Platte mehr höher empfindlich als A, wohl aber zeigte die A-Platte in einigen Fällen mehrere Grade, in einem sogar 12 Grade der Skala mehr als B, was ja besonders merkwürdig ist und möglicherweise auf eine Abart der „anomalen Adsorption“ zurückzuführen sein könnte, wie ich diese bei den Photohaloiden ausführlich studierte.[7]) Ein weiteres Digerieren der B-Emulsion bis zur völligen Verschleierung hatte übrigens auf die nach der Chromsäurebehandlung

verbleibende Lichtempfindlichkeit keinen Einfluß mehr, es wurde nur der Schleier restlos zerstört.

Sieht man von der beschriebenen Anomalie, die einer weiteren Untersuchung vorbehalten sein mag, vorläufig ab, so bestätigen die mitgeteilten Versuche doch meine früheren Befunde, denn die Steigerung der Empfindlichkeit der B-Emulsion gegenüber A auf das 20 bis 30fache muß hiernach ausschließlich auf eine Vermehrung der Silberkeime, also eine Weiterreduktion des Bromsilbers durch die Gelatine zurückgeführt werden.

Da die B-Platten sich von den A-Schichten nur durch die weiter getriebene Reduktionskeimbildung unterscheiden, so gestatten diese Platten auch einige weitere Fragen zu beantworten, was bisher in dieser Eindeutigkeit nicht möglich war.

Auch bei physikalischer Entwicklung zeigte sich die B-Platte um durchschnittlich 20 Grad E.-H. höher empfindlich als A, auch bewies die erhöhte direkte Lichtempfindlichkeit (ohne Entwicklung) und ihre zurückbleibende Schwärzung nach dem Fixieren, sowie das physikalisch nach dem primären Fixieren entwickelte Bild, daß die in der B-Platte vorhandenen zahlreicheren oder vielleicht auch nur wegen ihrer Größe wirksameren Reduktionskeime auch eine erheblich gesteigerte weitere Keimbildung bzw. -vergrößerung durch das Licht zur Folge haben. Es ist dieses Ergebnis von besonderer Wichtigkeit, weil es eine aus andern Tatsachen allerdings schon als wahrscheinlich hervorgehende Keimkatalyse bei der Belichtung[8]) einwandfrei als tatsächlich bestehend nachweist.

Gegenüber früheren Vergleichen von Emulsionen oft wesentlich verschiedener Herstellungsart verdient noch besonders ein Moment hervorgehoben zu werden, das bei den Diskussionen über die Emulsionsempfindlichkeiten oft vernachlässigt wird. Ich meine die Tatsache, daß bei den beschriebenen neuen Versuchen auch der Gehalt an Jodsilber nicht nur quantitativ-chemisch, sondern auch, was ebenso wichtig ist, im Sinne seiner Verteilung im Bromsilberkorn in den beiden Vergleichsplattensorten A und B genau identisch ist.

Für die Erweiterung unserer Kenntnisse des Reifungsprozesses und seines Einflusses auf die Gradationskurve der Bromsilberplatte, die durch das in den hochempfindlichen Schichten stets vorhandene Jodsilber wesentlich modifiziert wird[9]), versprechen die neueren interessanten Untersuchungen von F. F. Renwick und V. B. Sease[10]) über ihre neue Sedimentationsanalyse von großer Bedeutung

werden zu können. War es auch wohl schon von vornherein wahrscheinlich[11]), daß das bei der üblichen Emulgierung des Bromsilbers gleichzeitig stets miterzeugte Jodsilber sich nicht gleichmäßig prozentual in allen Körnern verteilen würde, so haben doch Renwick und Sease hierfür erst den Beweis erbracht. Diese Forscher verwenden anstatt der zuerst von The Svedberg und sodann auch von den Forschern des Kodak-Institutes mit Erfolg durchgeführten statistischen mikroskopischen Untersuchung ein Sedimentationsverfahren, indem sie die flüssige Bromsilbergelatine sich langsam absetzen lassen und nun die in den einzelnen Höhenlagen sich ansammelnden Kristallgruppen auf ihre Eigenschaften hin untersuchen. Sie geben als erstes und sehr wichtiges Resultat ihrer neuen Untersuchungsmethode bekannt, daß eine Emulsion, die sowohl Bromsilber als auch Jodsilber enthält, in vielen Fällen aus Körnern besteht, deren chemische Zusammensetzung keineswegs konstant ist und daß in den untersuchten Emulsionen die größeren Körner einen bedeutend höheren Prozentsatz an Jodsalz enthalten als die kleineren. Der Jodsilbergehalt der einzelnen Korngrößen ein- und derselben Emulsion schwankte zwischen 1,82 und 5,08 % AgJ. Es ist wahrscheinlich, daß auch dieses Ergebnis zu einschneidenden Änderungen in den bisher herrschenden Ansichten über das Zustandekommen der Gradationskurve führen wird. Denn die bisherigen Diskussionen hierüber bezogen sich wohl ausschließlich auf Größe und Form der Bromsilberkristalle, ohne die Mitwirkung des in ihnen verteilten Jodsilbers zu berücksichtigen.

Renwick und Sease heben selbst hervor, daß ihre Beobachtungen nur für bestimmte von ihnen untersuchte Emulsionen gelten. Man darf also auch ihre Befunde über die Verteilung des Jodsilbers im Bromsilber je nach dessen Korngröße — wie die meisten photographischen Beobachtungen! — nicht verallgemeinern.

Neue Erfahrungen, die bei den oben mitgeteilten Versuchen gewonnen wurden, illustrieren als Extrem wieder am besten die Kompliziertheit der Verhältnisse auch in diesem Punkte. Es wurden Emulsionen wie vorher, jedoch mit vollständiger Weglassung des Jodsalzes hergestellt. Ein gleich nach dem Zumischen des Silbers abgelassener Teil der Emulsion unterschied sich auch hier nicht in seiner Kristallgröße von einem länger digerierten Teil, dessen Empfindlichkeit annähernd 50 Grad E.-H. mehr betrug. Es waren aber gleich nach Beendigung des Silberns schon ungewöhnlich

regelmäßig ausgebildete Kristalle entstanden, die durchschnittlich zwei- bis dreimal größer ihrem Flächeninhalt nach waren als die sonst genau ebenso hergestellte Emulsion, die 3 % AgJ enthielt. Das Jodsilber hatte also auch in diesem Falle einen das Kristallwachstum verzögernden Einfluß. Trotz ihres so viel größeren Kornes war aber die Empfindlichkeit der reinen Bromsilberemulsion durchschnittlich 30 Grad E.-H. geringer als die der jodsilberhaltigen Emulsion in demselben Stadium der Bereitung, die die durchschnittliche Kristallgröße einer hochempfindlichen Emulsion des Handels aufwies. Das Moment der Korngröße wird also in diesem Falle durch die Funktionen des Jodsilbergehaltes[12]) so weit überkompensiert, daß alle Erörterungen über Korngröße unabhängig von diesem Faktor als sehr problematisch erscheinen.

Auch eine bekannte andere Funktion des Jodsilbers trat bei diesen Versuchen wieder deutlich in die Erscheinung: das Jodsilber wirkt nicht nur hemmend auf das Kristallwachstum und empfindlichkeitssteigernd, sondern auch stark schleierwidrig, was ja in der Technik allgemein bekannt ist. Die reine Bromsilberemulsion konnte bei weitem nicht so lange in der Wärme digeriert werden wie die jodsilberhaltige; sie begann schon zu schleiern in einem Stadium der Empfindlichkeit, die noch nicht einmal den 15. Teil von der der ganz schleierfreien jodsilberhaltigen Emulsion betrug.

Literatur.

1) Transact. Faraday Soc., Vol. XIX, Part. 2, Nov. 1923, S. 320.
2) Phot. Mitteilungen 1909, S. 328, auch kurz referiert in meinem Buche: Kolloidchemie und Photogr. 2. Aufl. Dresden 1921, S. 18.
3) Kolloid-Zeitschr., Bd. XVI (1915), S. 160.
4) z. B. Sheppard, Trivelli u. Wightman, Journ. Franklin Inst. Nov. u. Dez. 1923; Transact. Faraday Soc. l. c. S. 306. W. Clark, ibidem S. 310.
5) 20 g Bichromat, 40 ccm konz. Schwefelsäure, 1 l Wasser.
6) Phot. Industrie 1912, S. 1006.
7) Kolloid-Zeitschr., Bd. VIII (1911), S. 97.
8) Phot. Korr. 1913, S. 64.
9) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr., daselbst frühere Literatur.
10) The Photogr. Journal 1924, Nr. 8, zitiert nach Phot. Industrie 1924, S. 727.
11) Vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913, S. 460 u. f., 503 u. f.
12) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Potogr. 2. Aufl. S. 65 ff.

(Eingegangen am 10. September 1924.)

Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes.

Von

Lüppo-Cramer.

Die am nächsten liegende Annahme, daß das Produkt der direkten photochemischen Schwärzung der Silberhaloide wie auch des noch latenten Bildes metallisches Silber sei, stieß schon frühzeitig auf die Schwierigkeit, daß das Belichtungsprodukt widerstandsfähig gegen Salpetersäure ist. Schon N. W. Fischer[1]) wußte (1814), daß im Lichte geschwärztes Chlorsilber durch Salpetersäure nicht entfärbt werde. Guthrie und Draper[2]) ahnten allerdings schon 1857 das Richtige, indem sie die Ansicht äußerten, daß durch Belichtung der Silberhaloide Silber entstände, dieses sich aber „in einem passiven Zustande“ befände.

Es kam nun noch hinzu, daß auch offensichtliche mechanische, physikalische Veränderungen bei der Belichtung der Silberhaloide vor sich gehen, denn man beobachtete schon in den Anfangszeiten der Daguerreotypie, daß sich das Jodsilber an den belichteten Stellen der jodierten Silberschicht pulvrig abreiben ließ. Schultz-Sellack[3]) schrieb hierüber noch im Jahre 1871 eine wertvolle Arbeit: „Über die chemische und mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze durch das Licht“. Da die mechanischen Veränderungen der Silbersalze bei den modernen Bromsilbergelatineplatten nicht beobachtet wurden, so legte man ihnen allerdings in späterer Zeit überhaupt kein großes Gewicht mehr bei, doch wurde bei den Diskussionen über das latente Bild auch immer noch ab und zu wenigstens auf die Möglichkeit auch dieser Deutung zurückgegriffen. (Monomerisations- und Zerstäubungstheorie, Hurter und Driffield[4]), G. Bredig[5]), E. Englisch[6]) u. a.)

Die von Guthrie und Draper angedeutete Möglichkeit, daß sich bei der Belichtung der Silberhaloide die entstehende Substanz in einer Art von passivem Zustande befinde, wurde in gewissem Sinne später wieder von Carey Lea (1887) aufgegriffen, der die „Photohaloide“ und das latente Bild als feste lackartige Verbindungen auffaßte, aber merkwürdigerweise es noch für notwendig hielt, diesen Lack aus einer Verbindung von Silbersubhaloiden mit den Normalsalzen bestehen zu lassen. Die klassischen Arbeiten von Carey Lea wurden vom Verfasser[7])

in deutscher Übersetzung gesammelt, auf die wohl verwiesen werden darf.

R. Abegg[8]) nahm im Jahre 1899 den Kampf gegen die bis dahin ein ziemlich ungestörtes Leben führenden „Subhaloide" des Silbers auf und stellte ihnen seine Silberkeimtheorie gegenüber. Da er aber das entscheidende Moment der Adsorption bzw. Okklusion des Silbers im Normalhaloid noch nicht kannte, zudem bald darauf R. Luther[9]) Potenzialmessungen veröffentlichte, die wieder für die Existenz der Subhaloide zu sprechen schienen, so konnte Abegg, besonders auch gegenüber der Opposition von I. M. Eder, keinen durchgreifenden Erfolg erzielen. Die weitere Diskussion in dem damals neu gegründeten „Archiv für wissenschaftliche Photographie" war aber insofern doch sehr fruchtbar, als sie die Erkenntnis verbreitete, daß es sich beim latenten Bilde jedenfalls nur um Keime handeln kann, d. h. nicht um durchgreifende chemische Zersetzungen des ganzen Bromsilbers. Die von Wi. Ostwald und K. Schaum auf den Plan gebrachte Theorie, daß die Entwicklung, und zwar nicht nur die physikalische, sondern auch die chemische, in einer Auslösung übersättigter Silberlösungen durch eben jene Keime bestehe, wurde bald allgemein angenommen und diente zur wesentlichen Klärung der Vorstellungen. Die Subhaloide aber fristeten ihr Dasein wieder eine Zeitlang weiter. Dies änderte sich auch nicht, als R. Lorenz[10]) darauf hinwies, daß möglicherweise die Photohaloide Verbindungen sein könnten, die auf Absorption oder Agglutination beruhten und deshalb ungewöhnliche Reaktionen zeigen könnten.

Im Jahre 1907 gelang es dem Verfasser[11]) durch synthetische Herstellung der Photohaloide aus ihren kolloiden Komponenten AgHal und Ag in Form von Gelatineemulsionen diese Produkte einer genaueren Prüfung auf sämtliche photographischen Reaktionen hin zu unterwerfen. Diese Untersuchung hatte das Ergebnis, daß nicht der geringste Grund mehr vorliegt, in den Photosalzen und im latenten Lichtbilde etwas anderes als Silber anzunehmen. Infolge seiner Verteilung in dem Haloid, aus dem es durch die Belichtung entstand, befindet sich aber das adsorbierte Silber in jenem „passiven Zustande", von dem schon die oben genannten englischen Autoren 1857 gesprochen hatten.

Nachdem ich alle bekannten photographischen Phänomene mit der Adsorptionstheorie in Einklang gebracht hatte, gelang es 1910 W. Reinders[12]), der als einer der ersten meine Auffassung lebhaft

unterstützte, die Photohaloide auch in kristallisiertem Zustande zu gewinnen.

Trotz dieser Ergebnisse hatte der Verfasser noch langdauernde teilweise recht lebhafte Kämpfe gegen verschiedene Vertreter der Subhaloidtheorie zu bestehen. Dies möge deshalb erwähnt werden, weil neuere Autoren, die nicht ganz den geschichtlichen Werdegang dieser Probleme mit erlebten, manchmal die Entwicklung so darstellen, als ob meine Auffassung des latenten Bildes alt oder selbstverständlich gewesen sei. Sie pflegen dabei zu übersehen, daß die Schwierigkeit der Frage (wie meistens) nicht darin lag, eine neue Hypothese aufzustellen, sondern darin, daß die zahlreichen und recht verwickelten Vorgänge in der photographischen Schicht mit jener Auffassung experimentell in Einklang gebracht werden mußten. Auch einigen Geschichtsklitterungen gegenüber möchte ich betonen, daß neuerdings u. a. W. D. Bancroft[13]) sowie S. E. Sheppard und E. P. Wightman[14]) ausdrücklich hervorgehoben haben, daß die eigentliche Autorschaft der Adsorptionstheorie des latenten Bildes dem Verfasser zukomme und daß dessen Auffassung heute wohl allgemein durchgedrungen sei.

Man hat nun auch wohl gelegentlich die Ansicht ausgesprochen, der Unterschied zwischen Silber- und Subhaloidtheorie des latenten Bildes sei gar nicht so schwerwiegend. Dabei hat man aber offenbar wieder die historische Entwicklung in dieser Streitfrage nicht genügend gewürdigt. Die Subhaloidtheorie hatte, wie Abbegg betonte, deshalb eine so unfruchtbare Vergangenheit zu verzeichnen, weil die Subhaloide rein hypothetische Gebilde waren, die niemals jemand in Händen gehabt hatte. So konnte man diesen Körpern jede beliebige Eigenschaft andichten, die man für die Erklärung irgendeiner Reaktion des latenten Bildes gerade glaubte gebrauchen zu können. Man betrachte z. B. rückschauend die Trivellische Lehre[15]) von den vier stöchiometrisch verschiedenen Subhaloiden des Silbers, die abwechselnd „Keimeigenschaft" haben sollten oder nicht und vergleiche damit die einfache Absorptionstheorie, die lediglich mit den Eigenschaften des Silbers rechnet, welche experimentell aus seinem teilweise adsorbierten Zustande abgeleitet werden konnten.

Schon bei den reinen Silberhaloiden lassen sich die Vorgänge der photographischen Entwicklung nur gut an ihren Emulsionen in Schutzkolloiden studieren, da die schutzkolloidfreien Salze bei der Reduktion sich viel zu rasch und unregelmäßig verändern, als

daß ein eingehendes Studium der Erscheinungen an ihnen überhaupt möglich wäre. Durch Peptisation der synthetisch hergestellten Photobromide durch Bromionen innerhalb Gelatinelösung gelang es dem Verfasser 1909[16]), auch relativ homogene feinkörnige Photobromidgelatineemulsionen zu erzeugen. Diese schön rosarot gefärbten Schichten zeigen ein eigenartiges Verhalten. Sie werden im Lichte nicht dunkler, sondern bleichen scheinbar zu reinem Bromsilber aus, ein Effekt, der übrigens noch schöner beim Photojodid verläuft. Für diese Art der Ausbleichung bleibt kaum eine andere Erklärung übrig, als daß bei der Belichtung aus den inneren Teilen des Kornes hervordiffundierendes Brom das oberflächlich adsorbierte Silber wieder bromiert. Es findet dabei in der Gesamtheit des Kornes natürlich ein fortgesetzter Bromverlust statt, wie sich auch durch die Entwicklung nach dem primären Fixieren nachweisen läßt; die Ausbleichung des Photobromides rührt nur daher, daß das Reaktionsprodukt keine so lebhafte Farbe mehr hat, die den Silberhaloiden schon durch minimale Spuren von kolloidem Silber erteilt wird, sobald sich dieses in geeigneter Verteilung befindet. Übrigens findet unter andern Bedingungen auch ein direktes Ausbleichen der Photohaloide im Lichte statt, wobei tatsächlich das gesamte Silber zerstört wird. Schon aus der Zeit der Poitevinschen Photochromie ist bekannt, daß im Lichte angelaufenes Chlorsilberpapier, das mit Bichromaten imprägniert wurde, im Lichte, insbesondere im roten und gelben, wieder ausbleicht[17]) und der Verfasser[18]) zeigte, daß auch gewöhnliche Trockenplatten nach dem Anlaufen im Lichte (am besten unter chemischen Sensibilisatoren) unter Chromsäuremischung oder Salpetersäure zwar nicht im Dunkeln, wohl aber im Tageslichte wieder ausbleichen. Diese Tatsache ist von großer Bedeutung, da sie eine den normalen photochemischen Prozeß der Silberhaloide umkehrende Wirkung des Lichtes überzeugend nachweist, ein Vorgang, der in ähnlicher Weise bei der Solarisation offenbar auch stattfindet und der sich, wie oben beschrieben, bei synthetisch hergestelltem Photobromid und vor allem Photojodid sogar bei Abwesenheit irgendwelcher Oxydationsmittel als direkte Ausbleichung äußert.

Photobromidgelatine wird ohne Lichtzutritt durch photographische Entwickler rasch und vollständig reduziert; wenn man die Platte aber belichtet, so nimmt die Fähigkeit zur Entwicklung sukzessive ab, so daß man auf diesen Schichten direkte Positive

erhält, wie übrigens auch schon Carey Lea von seinen bindemittelfreien Schichten bekannt war. Das Analogon finden wir bei der Solarisation des Bromsilbers; bei langen Belichtungen der gewöhnlichen photographischen Platte erhalten wir ein „umgekehrtes“ oder „Solarisationsbild“. Verhindert man die Wirkung des freiwerdenden Broms bei der Belichtung auf das im ersten Stadium des photochemischen Prozesses an der Bromsilberkornoberfläche entstehenden Silbers oder das im Photobromid von vornherein adsorbierte Metall, indem man das Halogen chemisch absorbiert werden läßt durch irgendeinen bromaufnehmenden Körper, wie Silbernitrat, Nitrit, Hydrochinon usw., so findet keine Umkehrung statt. Auch die direkte Ausbleichung des roten Photobromides wird durch Halogenabsorptionsmittel verhindert und in eine weitere Reduktion umgewandelt. Auch bei der Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln verhält sich das solarisierend belichtete Bromsilber genau wie das „künstlich“ mit Silber „angefärbte“[19]); ferner wirken Bromsilberlösungsmittel (Vidal-Versuch)[20]) ganz gleich bei den beiden auf so verschiedene Weise entstandenen Arten von Adsorptionsverbindungen. Auf die vor einiger Zeit von H. Scheffers[21]) veröffentlichten Studien über die Solarisation, die von ganz falschen Voraussetzungen ausgehen und daher auch zu unrichtigen Schlußfolgerungen gelangen, komme ich demnächst in einem Artikel in der „Zeitschrift für Physik“ zurück.

Die Photochloridgelatine kann man nicht durch Peptisation erhalten, doch beschrieb ich eine Methode ihrer Darstellung in meinem zitierten Buche: „Kolloidchemie und Photographie, 1. Aufl. S. 99“. Es ist vom kolloidchemischen Standpunkte nicht uninteressant, daß eine glatte Peptisation von Photochlorid nicht mehr möglich zu sein scheint, daß dagegen meine a. a. O. beschriebene Herstellungsmethode von Photochloridgelatine, wobei die Adsorption des kolloiden Silbers durch das Chlorsilber nicht von der Gelatine verhindert wird, bei Photobromid wieder unausführbar ist.

Die Photochloridgelatine, die ähnlich wie die Photobromidgelatine rosarot gefärbt ist, zeigt gegenüber der photographischen Entwicklung ein Verhalten, das zunächst dagegen zu sprechen schien, daß auch hier ein Analogon zu dem durch die Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber gebildeten Photochlorid vorliege. Photochloridgelatineplatten werden nämlich durch Entwicklerlösungen im unbelichteten Zustande nicht reduziert und auch nicht physikalisch entwickelt; nach einer vorausgegangenen Belichtung erhält man

aber völlig klare „normale" d. h. nicht umgekehrte Bilder. Wie beim Photobromid wirkt aber das adsorbierte kolloide Silber, das die spektrale Absorption ja beträchtlich ändert, als „optischer Sensibilisator". Während Bromsilber und Chlorsilber bekanntlich nur blauviolettempfindlich sind, zeigen die Photohaloide eine Empfindlichkeit für das ganze sichtbare Spektrum, so daß Eder[22]) auf Grund seiner an meinen Platten vorgenommenen spektralanalytischen Untersuchungen das kolloide Silber als einen idealen panchromatischen Sensibilisator bezeichnet. Hierzu ist es aber vielleicht nicht unnötig zu bemerken, daß praktisch dieser Sensibilisator keineswegs zu gebrauchen ist.

Die Eigenschaft der Photochloridemulsion, im unbelichteten Zustande nicht entwickelbar zu sein, stellt nur scheinbar einen Gegensatz zu dem Verhalten der Belichtungsprodukte des Chlorsilbers dar. Behandelt man eine belichtete Chlorsilberplatte mit stark oxydierenden Lösungen, so verliert auch das so entstandene Photochlorid seine „Keimeigenschaft", insofern als die Schicht nun imstande ist, erneut ein Lichtbild aufzunehmen, wobei nun auch der durch die erste Belichtung entstandene Silberkeim als optischer Sensibilisator wirkt. Auch beim belichteten Bromsilber finden wir diese Verhältnisse wieder, die am deutlichsten bei einer Reaktion in die Erscheinung treten, die zuerst von E. Albert[23]) bei Kollodiumemulsionen beschrieben und als „Albert-Versuch" mehrfach diskutiert wurde. Der Albert-Versuch besteht im folgenden. Behandelt man eine unter einer Skala sehr reichlich belichtete Trockenplatte mit einem geeigneten Oxydationsmittel, z. B. Chromsäuremischung, wäscht gründlich und belichtet von neuem diffus, so erhält man bei der Entwicklung eine glatte Umkehrung des ursprünglichen latenten Bildes. Mit zunehmender Menge an adsorbiertem Silber über ein bestimmtes Minimum hinaus nimmt also die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers ab, ein Verhalten, das sich ebenfalls bei den synthetisch hergestellten Photohaloiden wiederfindet[24]) und wohl so zu deuten ist, daß die Fähigkeit des Silberhaloides, Silber zu adsorbieren, nur eine geringe ist und mit stark zunehmender Silbermenge abnimmt. Mit dieser Abnahme der Adsorptionsfähigkeit scheint auch die Abnahme der Neigung zur Bildung neuer Silberkeime, also die Verminderung der Lichtempfindlichkeit, in engem Zusammenhange zu stehen. Auch die Erscheinung der „anomalen Adsorption" bei den Photohaloiden[25]) wirft ein Licht auf diese Verhältnisse.

Die synthetisch hergestellte Photobromidgelatine wird, wie wir oben sahen, durch die Entwickler ohne vorausgegangene Belichtung leicht reduziert. Dieses von dem des Photochlorides wieder abweichende Verhalten erklärt sich einfach durch die verschiedene Herstellungsart der Schichten, die zur Folge hat, daß in den Photobromidschichten nicht alles durch Oxydationsmittel überhaupt angreifbare Silber entfernt wurde, während dies nach der Art der Gewinnung des Photochlorides allerdings der Fall war. Dieser noch lösliche Teil des Silbers ist nun aber offenbar für den photographischen Entwicklungsprozeß der entscheidende. Wie der Albert-Versuch bei dem durch Belichtung erhaltenen Photobromid, sowie die erwähnte Aufhebung der umkehrenden Wirkung des Lichtes auf der synthetisch gewonnenen Photobromidgelatine durch Nachbehandlung mit starken Oxydationsmitteln zeigt, sind die reinen Photohaloide relativ schwer entwickelbar, sie werden aber leicht chemisch wie physikalisch hervorgerufen, wenn neben dem ganz unlöslich fest adsorbierten Silber auch noch mehr oder weniger „freies" Silber zugegen ist. Diesem freien, d. h. weniger fest adsorbierten oder okkludierten Silber ist in allen Fällen in erster Linie die Entwicklung zuzuschreiben, ob es sich um Chlor- oder Bromsilber, um synthetisch oder durch Belichtung entstandene Photohaloide handelt.

Auf weitere Eigenschaften des latenten Bildes gedenke ich in ferneren Mitteilungen noch zurückzukommen.

Literatur.

1) I. M. Eder, Gesch. d. Photogr. Halle 1905, S. 127.

2) Fr. Heyer, Unters. üb. d. hypothet. Silbersubchlorid. Leipzig 1902, S. 14.

3) Poggendorffs Annalen, **143**. 439.

4) Eders Jahrb. 1899, S. 193.

5) Archiv wiss. Photogr. **1**. 40. 1899.

6) Archiv wiss. Photogr. **2**. 235. 1901.

7) Kolloides Silber u. d. Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908. S. auch Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. Dresden 1908. 2. Aufl. 1921.

8) Archiv wiss. Photogr. **1**. 16. 1899.

9) Archiv wiss. Photogr. **2**. 41.

10) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle 1905. 2. Teil.

11) Phot. Korr. 1907, S. 286 u. 327; „Photogr. Probleme", Halle 1907; „Das latente Bild", Halle 1911.

12) Chemisch Weekblad 1910, Nr. 46 u. 48; s. auch Phot. Korr. 1911, S. 311 und 355.

13) Transact. Faraday Soc., Vol. XIX, Part. 2, 1923, S. 250.
14) Abr. Scient. Public. Eastman Kodak Co., Rochester NY. Vol. VII, S. 94, 1923.
15) Koningl. Akad. van Wetensch. te Amsterdam 1909, S. 724. Diese Zeitschr. **6.** 197, 237, 273, 358, 438. 1908; **8.** 113.
16) Phot. Korr. 1909, S. 397, 415, 516.
17) Vgl. Lüppo-Cramer, Zur Photochemie der Photohaloide und Theorie der Poitevinschen Photochromie, Phot. Korr. 1907, S. 376 u. 439.
18) a. a. O. S 382.
19) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, S. 34 u. f.
20) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1915. S. 340.
21) H. Scheffers, Zeitschr. f. Physik **20.** 109 ff. 1923.
22) Phot. Korr. 1909, S. 279.
23) Literatur und Einzelheiten dieser Untersuchungen, Phot. Korr. 1909, S. 493.
24) Vgl. Atelier des Photogr. 1909, Heft 11.
25) Kolloid-Zeitschr. **8.** 97. 1911.

Eingegangen am 17. Oktober 1924.

Über den angeblichen Einfluß des Lichtes auf die Elektrophorese.

Von

Karl Schaum und Philipp Friederich.

S. W. Young und L. W. Pingree[1]) glauben einen Einfluß des Lichtes auf die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit festgestellt zu haben, der bei positiver Teilchenladung in einer Beschleunigung, bei negativer in einer Verzögerung bestehen soll. Da bei älteren, (nicht veröffentlichten) Versuchen, z. B. an Anthrazen in Hexan, keinerlei Einfluß der Belichtung wahrgenommen worden war, haben wir durch eingehendere ultramikroskopische Beobachtungen zu entscheiden versucht, ob tatsächlich eine etwa durch einen lichtelektrischen Effekt zu deutende Einwirkung vornehmlich kurzwelliger Strahlung auf die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit u nachgewiesen werden kann.

Es wurden Hydro- und Organosole verschiedener Metalle teils nach Bredigs, teils nach Svedbergs elektrischen Methoden hergestellt und durch geeignete Filtration von gröberen Partikelchen befreit, ferner wurden nach den bekannten Vorschriften auf chemischem Wege Hydrosole von Schwefel (aus $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4$) und von Arsentrisulfid (aus As_2O_3 in $HCl + H_2S$), und schließlich

feine Suspensionen von Anthrazen in gereinigtem Hexan hergestellt.

Die Beobachtungen und Messungen geschahen, um auch ultraviolette Strahlung zur Anwendung bringen zu können, nach der Beleuchtungsmethode von Scarpa in einer Kammer, die als Basis ein rechtwinkeliges Quarzprisma und als Wände drei dicke Kollodiumstreifen hatte; zwei gegenüberliegende Streifen befanden sich auf den beiden, mit Kollodium auf dem Prisma befestigten Elektroden. Diese Kuvette konnte mittels eines Deckglases bedeckt und nach dem Einfüllen der Versuchsflüssigkeit durch eine vierte Kollodiumwand verschlossen werden.

Die bei Rotlicht hergestellten Sole wurden in der Dunkelkammer in die Kuvette eingebracht, dann unter Verwendung geeigneter Lichtfilter in langwelligen, ev. bei gewöhnlichem Licht auf ihre Wanderungsgeschwindigkeit hin untersucht; dann wurde die Messung bei gleichzeitiger Einwirkung kräftiger ultravioletter Strahlung wiederholt. Wenn irgend möglich, wurde der u-Wert unter dem Einfluß von langwelligem Licht und sodann bei gleichzeitiger Einwirkung von ultravioletter Strahlung direkt hintereinander an dem nämlichen Teilchen gemessen, das über eine große Strecke auf der Meßskala (Okularmikrometer) verfolgt wurde; auf diese Weise sind die unten verzeichneten u-Werte gewonnen worden; es sei aber bemerkt, daß Vergleichsmessungen an verschiedenen Teilchen auch brauchbar sind, denn die Teilchengröße spielt, wie die Formel

$$u = \frac{\varepsilon E D}{4 \pi \eta l}$$

(u = elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit,
ε = Kondensatorpotential der Doppelschicht,
E = äußere elektromotorische Kraft,
l = Abstand der Elektroden,
D = Dielektrizitätskonstante des Mediums,
η = innere Reibung des Mediums)

zeigt, keine Rolle, wenn die fraglichen Teilchen den gleichen ε-Wert haben.

Wir überzeugten uns zunächst, daß u proportional E gefunden wird und daß bei Messungen in der Mitte der Kammer und in der Mitte der etwa 0,8 mm dicken Flüssigkeitsschicht reproduzierbare Werte gewonnen werden. Über unsere Messungsergebnisse läßt sich zusammenfassend folgendes sagen: Fast alle untersuchten Sole bzw. Suspensionen zeigten im langwelligen und im ultravioletten

Licht den nämlichen spezifischen *u*-Wert; nur das Zinkhydrosol zeigte bei UV-Bestrahlung eine geringe Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit, die wohl in erster Linie auf eine chemische Einwirkung zurückzuführen ist; bei Zinkalkohosol war keine Beeinflussung festzustellen. Im Gegensatz zu den bisher genannten Solen bzw. Suspensionen zeigen aber die Hydrosole der Silberhalogenide eine ganz erhebliche Lichtempfindlichkeit bei der Elektrophorese, die bis zur Umkehr der Wanderungsrichtung führen kann; über die recht verwickelten Verhältnisse wird in einer weiteren Mitteilung gesprochen werden.

Bei derartigen Messungen muß natürlich die chemische Natur des zur Beobachtung kommenden Teilchens genau untersuch werden. Häufig wird schon die Wanderungsrichtung Aufklärung bringen, indem bei manchen Metallsolen die Metallpartikelchen als Anionen, oxydierte Teilchen dagegen als Kationen wandern. Mit der Anwesenheit oxydierter Partikelchen muß aber bei den meisten, besonders bei den auf elektrischem Wege gewonnenen Metallsolen gerechnet werden; so findet man bei dem Bredigschen Silbersol umsomehr positive Ag_2O-Teilchen, je weniger sorgfältig das verwendete Wasser gereinigt wurde; ihren chemischen Nachweis kann man auf folgendem Wege erbringen: man versetzt das Sol mit einer Gelatinelösung, stellt ein mikroskopisches Präparat mit geringer Schichtdicke her und beobachtet im Dunkelfeld die Wirkung hineindiffundierender Essigsäure; Ag_2O-Partikelchen werden schnell aufgelöst. Eine gleichzeitige Beobachtung dieser Löslichkeit und der anaphoretischen Wanderung ist nicht gut durchführbar. Recht interessant ist aber das Verhalten der entgegengesetzt geladenen Ag- bzw. Ag_2O-Teilchen bei ihrer Begegnung; man sieht dabei gelegentlich eine Art „Dipol" entstehen, der sich zunächst in der Richtung der Kraftlinien einstellt und kaum mehr eine Wanderung erkennen läßt; vielfach wird aber die Vereinigung schnell eine so innige, daß keine Richtungseinstellung, sondern nur eine Verminderung oder Aufhebung der Wanderung festzustellen ist. Treffen drei Teilchen zusammen — auch einen derartigen Vorgang konnten wir gelegentlich beobachten —, so entscheidet naturgemäß die algebraische Summe der Ladungen über den Wanderungssinn.

In der nachstehenden Tabelle sind die erhaltenen *u*-Werte nebst den zugrunde liegenden Versuchsbedingungen und Ablesungen zusammengestellt.[2])

Versuchssystem	Belichtung	Spannung Volt	Elektro-denabstand cm	Zurückge-legter Weg μ	Zahl der Einzel-messungen	Zeit (Mittel-wert) Sek.	m. F.	$u \times 10^4$ cm
Zn in Wasser	L	6	0,89	840	10	41,98	± 0,08	2,97
„	UV	6	0,89	840	10	43,86	± 0,07	2,85
Zn in Alkohol	L	6	0,89	840	10	44,91	± 0,09	2,77
„	UV	6	0,89	840	10	44,80	± 0,15	2,76
Al in Wasser	L	10	0,90	840	10	22,01	± 0,08	3,78
„	UV	10	0,90	840	10	19,98	± 0,07	3,78
Al in Alkohol	L	10	0,90	840	10	22,99	± 0,08	3,29
„	UV	10	0,90	840	10	23,09	± 0,08	3,27
„	L	4	0,85	840	5	57,50	± 0,05	3,12
„	UV	2	0,85	840	5	114,0	± 0,13	3,15
S in Wasser	L	10	0,90	840	10	21,84	± 0,08	3,45
„	UV	10	0,90	840	10	21,89	± 0,05	3,41
A_2S_8 in Wasser	L	10	0,90	840	10	22,95	± 0,11	3,29
„	UV	10	0,90	840	10	23,04	± 0,07	3,28
Anthrazen in Hexan	L	2	0,98	420	5	111,0	± 0,13	1,86
„	L	2	0,98	168	5	44,51	± 0,08	1,85
„	L	2	0,98	84	5	22,29	± 0,18	1,86
„	UV	2	0,98	168	5	44,00	± 0,07	1,87

In dieser Tabelle bedeutet L = langwelliges Licht, UV = ultraviolette Strahlung.

Wenn bei den Versuchen der obengenannten (und anderer) Autoren ein Einfluß der Belichtung auf die Elektrophorese gefunden wurde, so möchten wir an Änderung der Teilchengröße und des Doppelschichtpotentials glauben, die ev. unter Mitwirkung chemischer bzw. photochemischer Vorgänge erfolgt.[3]) Eine erhebliche lichtelektrische Wirkung an mizellaren Gebilden, zumal an nichtwäßrigen Systemen, dürfte überhaupt kaum zu erwarten sein, da nach den Versuchen von G. Jaffé die lichtelektrische Empfindlichkeit einer Zinkplatte unter Hexan nur $^1/_{1000}$ des in Luft gemessenen Wertes aufweist.[4])

Anmerkungen.

1) Journ. of Phys. chem. **17**. 657. 1913.

2) Nähere Angaben über Versuchsanordnung usw. s. Philipp Friederich, Gießener Dissertation, 1922.

3) s. auch K. Schaum, Koll. Ztschr. **31**. 258. 1922.

4) Phys. Ztschr. **11**. 571. 1910.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, September 1924.

Der Einfluß der C–H-Gruppe auf die Stärke der Absorption einiger organischer Verbindungen unter 3 μ.

Von

Th. Dreisch.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Mit 4 Figuren im Text.

Die bisherigen theoretischen und experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, daß das Auftreten von Absorption im Ultraroten nicht eine atomare Eigenschaft ist, sondern vielmehr von den Molekülen oder den sie bildenden Atomkomplexen verursacht wird. Die bis jetzt untersuchten gasförmigen Elemente zeigen im nahen Ultrarot keine beträchtliche Absorption, dagegen treten bei zahlreichen untersuchten anorganischen Verbindungen wohl infolge der heteropolaren Natur ihrer Moleküle Rotations- und Rotationsschwingungsspektren auf, wie die Arbeiten von Rubens, Wartenberg, E. v. Bahr, Burmeister, Hettner, Imes, Sleator, Barker, Ellis und anderen gezeigt haben. Über die Lage der Eigenfrequenzen (Reflexionsmaxima) der verschiedenen Kristalle haben die Untersuchungen von Coblentz, Cl. Schäfer und seinen Mitarbeitern u. a. reiches Material beigebracht.

Hinsichtlich der organischen Verbindungen dagegen liegen die Verhältnisse weniger klar. Zwar hat man, ebenso wie bei den Kristallen, auch hier den Versuch gemacht, das Auftreten von bestimmten Atomgruppen in den verschiedenen Verbindungen in Beziehung zum Spektrum zu setzen, doch wird durch die große Zahl dieser Atomgruppen und die oft sehr komplizierte Zusammensetzung der organischen Verbindungen eine Übersicht sehr erschwert. Immerhin geben die bisher ausgeführten Untersuchungen eine Reihe wertvoller Anhaltspunkte.

Besonders der Fall, daß Wasserstoff in irgendeinem Zahlenverhältnis direkt an Kohlenstoff gebunden auftritt, die C–H-Bindung, ist wiederholt in Beziehung zum Spektrum gesetzt worden.

Schon Puccianti[1]) hat unter Ausnutzung der großen Dispersion eines 60° Quarzprismas eine Anzahl organischer Verbindungen unterhalb 3 μ untersucht und einige Beziehungen zwischen dem Auftreten gewisser Absorptionsbanden und bestimmten Atom-



gruppen aufgestellt. Er ordnet den Verbindungen, in denen Kohlenstoff direkt an Wasserstoff gebunden ist, eine Bande bei 1,71 μ und den Benzolderivaten außerdem zwei Banden bei 2,18 μ und 2,49 μ zu. Bei den untersuchten Alkoholen findet er eine Bande bei ungefähr 2,11 μ.

Donath[2]) findet in einer Anzahl ätherischer Öle Banden bei 1,69 μ und 2,2 μ.

Coblentz[3]) hat eine sehr große Zahl organischer Verbindungen mit einem Steinsalzprisma untersucht und außerdem noch eine Anzahl derselben mit einem Quarzprisma. Er findet eine Bande bei 0,83—0,86 μ in allen Substanzen und bestätigt im übrigen die oben erwähnten Pucciantis.

Später hat Coblentz[4]) etwa ein Dutzend tierischer und pflanzlicher Öle und Fettsäuren mit einem Quarzprisma bis 2 μ untersucht und in ihnen allen Banden in der Nähe von 1,18 μ, 1,39 μ und 1,75 μ gefunden. Die Spektren stimmten so genau überein, daß es nicht möglich war, eine Vermischung zweier derartiger Öle nachzuweisen.

In jüngster Zeit hat dann Ellis[5]) die Absorption von etwa 30 organischen Verbindungen mit zwei Glasprismen bis etwa 2,5 μ untersucht und gefunden, daß in fast allen diesen Substanzen eine Anzahl Banden an bestimmten Stellen wiederkehrten. Diese Banden schrieb Ellis der C–H-Bindung zu und deutete sie als Oberbanden einer von Coblentz bei 6,9 μ gefundenen Bande. Ellis errechnet für diese Oberbanden folgende Wellenlängen: 3,450 μ, 2,300 μ, 1,725 μ, 1,380 μ, 1,150 μ, 0,975 μ, 0,863 μ. Zur Berechnung der Schwingungszahlen benutzt er die Deslandressche Formel:

$$\nu_n = n \cdot \nu_0 (1 - n x) = n \cdot \nu_0 - n^2 \cdot \nu_0 x ,$$

wobei n die Laufzahl und x den Korrektionsfaktor der anharmonischen Bindung bedeutet.

Die 1. Oberbande (3,450 μ) liegt außerhalb des Meßbereiches von Ellis. Auch die für 2,300 μ errechnete 2. Oberbande findet Ellis nur bei zwei Substanzen, nämlich bei Hexan (2,42 μ) und Chloroform (2,425 μ), da die von ihm benutzte Schichtdicke von 11 mm jenseits 2 μ zu stark absorbiert. In der Lage der Banden treten bei den einzelnen Substanzen Verschiebungen auf, die bei den Banden unter 2 μ bis zu 0,06 μ betragen. Die theoretische Deutung derselben ist noch nicht gelungen.



Daß die der C–H-Bindung zugeschriebenen Banden nicht dem Kohlenstoff oder dem Wasserstoff allein zuzuschreiben sind, kann man daran erkennen, daß in den organischen Verbindungen, die Kohlenstoff oder Wasserstoff allein enthalten, die der C–H-Bindung zugeschriebenen Banden nicht gefunden werden. So ist beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff im Gegensatz zu den anderen Halogensubstitutionsprodukten der Methanreihe nach Puccianti zwischen 1,6 μ und 1,8 μ völlig durchlässig. Auch Schwefelkohlenstoff, den Puccianti bis 1,95 μ untersuchte, zeigt bis dahin keine nennenswerte Absorption. Das Spektrum des Wassers und des Wasserdampfes unterscheiden sich qualitativ und quantitativ erheblich von dem der organischen Verbindungen. Auch Wasserstoff zeigt keine Absorption im nahen Ultraroten.

Das vorliegende Material spricht also dafür, daß überall dort, wo Kohlenstoff direkt an Wasserstoff gebunden auftritt, auch bestimmte Banden auftreten. Angesichts der gewaltigen Zahl der organischen Verbindungen, ihrer oft erheblich voneinander abweichenden Eigenschaften und des oft stark wechselnden Gehalts an Kohlenstoff oder Wasserstoff erschien es dem Verfasser zweifelhaft, ob

1. die genannte Beziehung zwischen der C–H-Bindung und dem Auftreten bestimmter Banden überhaupt zu Recht bestehe und die Übereinstimmung nicht vielleicht auf Zufall beruhe und

2. die Gültigkeit der Beziehung vorausgesetzt, die sehr einfache Fassung derselben zu Recht bestehe und nicht vielmehr bestimmte Änderungen in den Absorptionsbanden aufträten, je nachdem die untersuchte Substanz eine CH oder eine CH_2, eine CH_3 usw. Gruppe enthalte, beziehungsweise eine aromatische Verbindung sei.

Da eine Untersuchung der Feinstruktur der Banden bei der geringen, mit der mir im Augenblick zur Verfügung stehenden Apparatur erreichbaren, Auflösung im Ultraroten keine Aussicht auf Erfolg bot, wurde die Gültigkeit der Regel in quantitativer Hinsicht geprüft.

Als zu untersuchende Stoffe wurden Benzol, Chloroform und Azetylen gewählt. Bei dieser Wahl war folgende Überlegung maßgebend:

1. Verhalten sich die Absorptionskoeffizienten gleichliegender Banden von Chloroform, Azetylen und Benzol wie 1 : 2 : 6, so ist hierin eine Bestätigung der Absorptionsregel (1) zu erblicken.

2. Ändert sich die Proportion von Bande zu Bande, so gilt das Gegenteil.

3. Ist die Proportion für alle Banden einheitlich, also nur eine Funktion der Substanz, treten aber andere Verhältniszahlen auf als 1 : 2 : 6, so liegt ein Einfluß der Bindung oder des im Chloroform enthaltenen Chlors vor, und damit wäre ein Fingerzeig für die Fortsetzung der Untersuchung gegeben.

Um die Übersicht zu vereinfachen wurden nur Substanzen mit C–H-Gruppen untersucht, und die Frage, ob die CH_n usw. Gruppen quantitativ gleichviel absorbieren wie die C–H-Gruppe, in dieser Untersuchung außer Betracht gelassen.

Bei der Wahl der Verbindungen war mitbestimmend, daß Benzol und Azetylen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, also ein etwaiger, die Absorption störender Einfluß anderer Elemente wegfällt. Außerdem kam die Frage in Betracht, ob sich die Verwandtschaft zwischen Benzol und Azetylen (Azetylen kann zu Benzol polymerisiert werden) im Spektrum irgendwie äußert.

Mit Rücksicht auf das Azetylen wurden Benzol und Chloroform in gasförmigem Zustand untersucht, außerdem aber auch in flüssigem, weil die dann leichter herstellbaren größeren absorbierenden Schichten eine genauere Messung ermöglichen.

Die Apparatur, die aus Spiegelspektrometer*) mit Quarzprisma, Zeissschem Thermoelement und Paschenschem Panzergalvanometer bestand, sowie das Heizrohr habe ich an anderer Stelle ausführlich beschrieben. Die Spaltweite war 0,1 mm gleich 0,01 bis 0,02 μ.

Die Absorptionskoeffizienten der Flüssigkeiten wurden aus einer Anzahl von Meßreihen mit Schichtdicken von 0,28 bis 20 mm berechnet. Jeder Teil der Kurve wurde mit mehreren Schichtdicken gemessen. Der Wechsel der Schichtdicken sollte der mit längeren Wellen zunehmenden Größe der Absorption Rechnung tragen und verhindern, daß die Ausschläge des Galvanometers mit wachsender Absorption zu klein würden. Des besseren Anschlusses halber griffen die Meßreihen für die einzelnen Schichtdicken übereinander. Teilweise — im Gebiet der Glasabsorption ausschließlich — wurde gegen einen dünneren Trog gemessen, sonst wurde gegen die direkte Strahlung gemessen und die Reflexionsverluste eliminiert.

*) Das Spektrometer hatte Herr Prof. Dr. A. Pflüger liebenswürdigerweise aus seinem Privatbesitz zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.



Bei den Dämpfen wurde nur mit einer Schichtdicke (25 cm gesättigter Dampf) gearbeitet, doch wurden auch hier mehrere unabhängige Messungen an verschiedenen Tagen ausgeführt. Benzol und Chloroform waren als purissimum von Merck bezogen, das Azetylen wurde aus technischem Kalziumkarbid und destilliertem Wasser hergestellt und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Phosphorwasserstoffe wurden durch Chromsäure entfernt.

Die gefundenen und in der üblichen Weise berechneten Absorptionskoeffizienten wurden zunächst auf die Konzentration von ein Mol pro Liter und einheitliche Schichtdicke umgerechnet. Diese Werte wurden dann versuchsweise für Benzol durch sechs und für Azetylen durch zwei dividiert, um die Absorption einer C–H-Gruppe zu erhalten.

Frühere quantitative Messungen, die zum Vergleich mit meinen Messungen herangezogen werden könnten, sind mir nicht bekannt geworden. Was die Lage der Banden anbetrifft, stimmen meine Ergebnisse mit denen meiner Vorgänger gut überein. Oberhalb $2\,\mu$ ist es mir gelungen, die Auflösung der Banden durch Verwendung dünnerer Schichtdicken etwas zu verbessern und die Messungen bis zu etwas höheren Wellenlängen auszudehnen.

Die Untersuchung erstreckte sich bei den Flüssigkeiten auf die von Ellis als 2. bis 5. Oberbande bezeichneten Banden, bei den Gasen, wegen der geringeren Konzentration, nur auf die 2. und 3. Oberbande. Die Wellenlängen ergeben sich aus nachstehender Tabelle.

	Benzol		Chloroform		Azetylen
	Flüss.	Dampf	Flüss.	Dampf	
2. Oberbande	2,486	2,480	2,388	2,38	2,47
3. „	1,688	1,71	1,72	1,72	1,56
4. „	1,45	—	1,44	—	—
5. „	1,179	—	1,19	—	—

Außer diesen Banden tritt beim Benzol noch eine starke Bande bei $2{,}188\,\mu$ auf, die Puccianti und Coblentz bei einer Anzahl Benzolderivaten gefunden haben, so daß man annehmen kann, daß ihr Auftreten durch die andere Art der Bindung bei den aromatischen Verbindungen verursacht ist. Weiter sind noch eine Anzahl kleinere Banden vorhanden, über deren Ursprung noch nichts bekannt ist.

Vergleicht man die beiden Substanzen in Dampfform, so wird das Bild übersichtlicher, da die Absorption mit steigender Wellenlänge nicht so schnell zunimmt wie die der Flüssigkeit und da die

kleineren Banden infolge der geringen Schichtdicke nur sehr schwach oder gar nicht nachweisbar sind. Bei dem Azetylen habe ich zwei Banden gefunden, deren eine bei 2,47 μ der von Burmeister[7]) bei 2,52 μ gefundenen entspricht, die andere bei 1,56 μ war bisher unbekannt. Die erstgenannte Bande fällt mit der 2. Oberbande des Benzols zusammen, die zweite liegt zwischen der 3. und 4. Oberbande des Benzols. Die Benzolbande bei 2,18 μ, die nach Puccianti

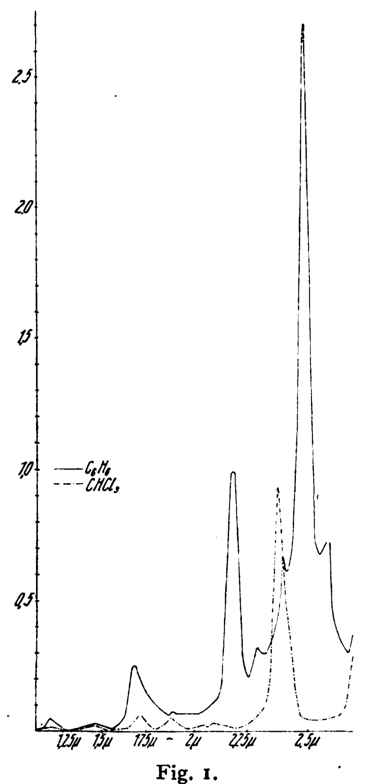


Fig. 1.
Absorption von flüssigem Benzol und Chloroform. Konzentration 1 Mol/Liter, Schichtdicke 1 cm.

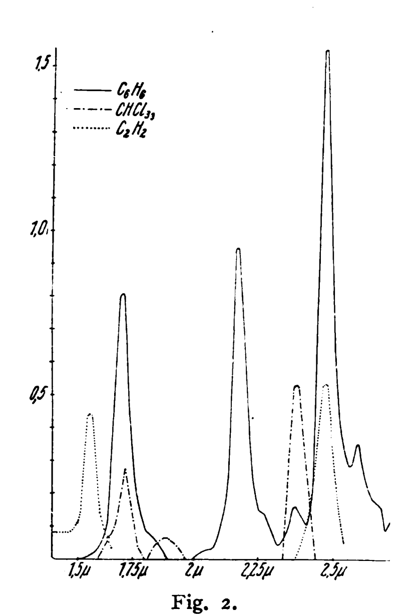


Fig. 2.
Absorption von gasförmigem Benzol, Chloroform und Acetylen, Konzentration 1 Mol/Liter. Schichtdicke 1 cm.

für die aromatischen Verbindungen charakteristisch ist, hat im Azetylen keine ihr entsprechende Bande.

Betrachtet man die quantitativen Verhältnisse zunächst bei gleicher molarer Konzentration, so ergibt sich, daß Benzol in flüssigem und gasförmigem Zustand weitaus am meisten absorbiert, während Chloroform noch etwas weniger absorbiert als Azetylen. (Fig. 1 und 2.)

Dies Bild ändert sich aber völlig, wenn man auf die gleiche Anzahl C–H-Gruppen im Liter umrechnet (Fig. 3 und 4), denn dann würde gasförmiges Chloroform in der 2. und 3. Oberbande doppelt so viel absorbieren wie Benzol. Die 2. Oberbande des Azetylens fällt pro C–H-Gruppe betrachtet qualitativ und quantitativ mit der entsprechenden Benzolbande zusammen, während Azetylen bei 1,56 μ um rund die Hälfte mehr absorbiert als Benzol in der 3. Oberbande.

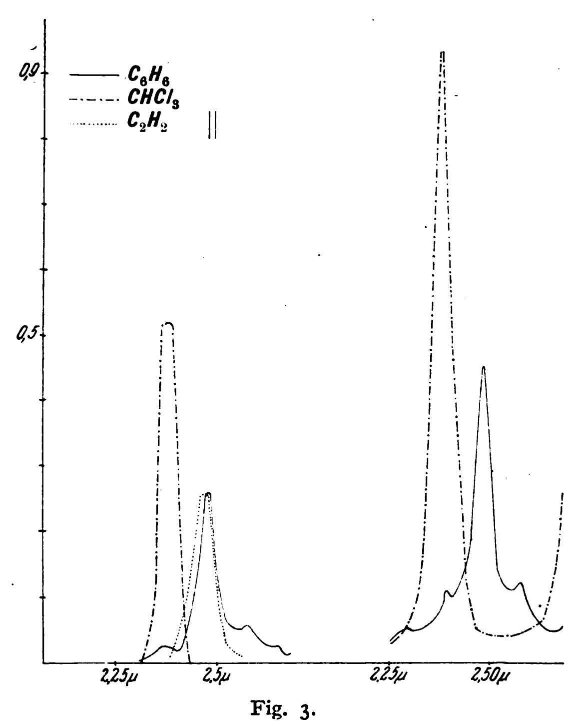


Fig. 3.

Die zweite Oberbande der C–H-Bindung. Konz. 1 C–H-Gruppe/Liter, Schichtdicke 1 cm, links gasförmig, rechts flüssig.

Sie scheint eine Verschmelzung der 3. und 4. Oberbande der C–H-Bindung darzustellen.

Auch in flüssigem Zustand würde Chloroform in der 2., 3. und 5. Oberbande pro C–H-Gruppe doppelt so viel absorbieren wie Benzol; dagegen beträgt die Absorption des Chloroforms in der 4. Oberbande rund das $4^1/_2$ fache (Fig. 3 und 4). Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß diese Abweichung auf die mangelhafte Auflösung der Benzolbande zurückzuführen ist. Die Bande ist im Verhältnis zu ihrer Höhe so breit, daß es wahrscheinlich ist, daß sie

bei etwas größerer Auflösung Komplexstruktur zeigen würde. Übrigens wird sie auch von Coblentz[4]) als komplex bezeichnet.

Zur Erklärung dieser Abweichung möchte ich einige Bemerkungen über den Einfluß der Auflösung auf die Größe der Absorptionskoeffizienten einflechten.

Wenn einzelne Maxima oder die dazwischen liegenden Minima von derselben Größenordnung sind wie die Spaltbreite, so ist es

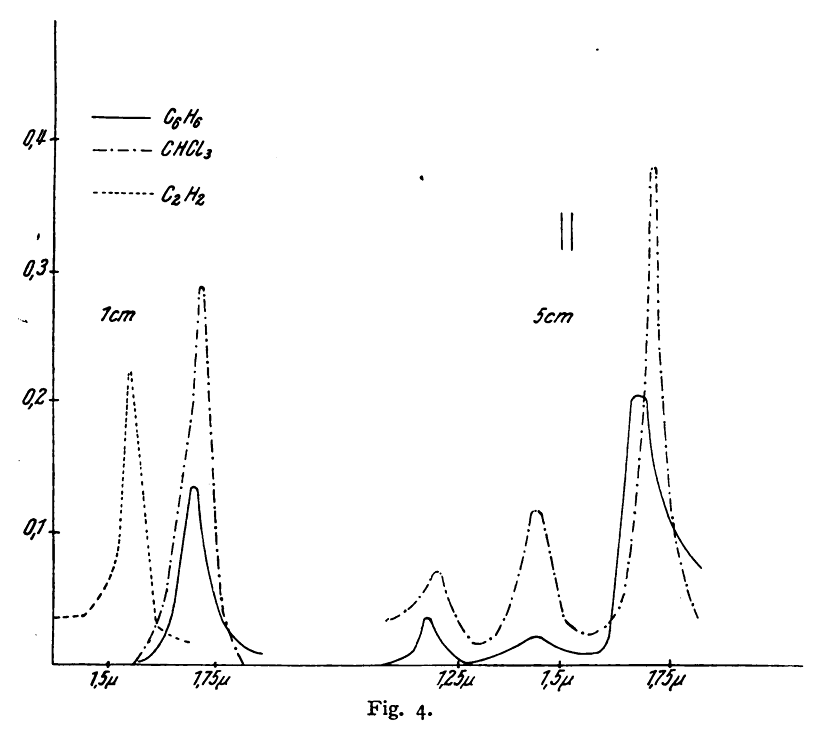


Fig. 4.

Die dritte bis fünfte Oberbande der C–H-Bindung. Konz. 1 C–H-Gruppe/Liter, links gasförmig, rechts flüssig.

nicht möglich, sie klar als solche zu erkennen. Ist eine Bande schmäler als der Spalt, so wird die Messung einen zu niedrigen Wert für den Absorptionskoeffizienten im Absorptionsmaximum ergeben, der desto kleiner ist, je schmäler die Bande im Verhältnis zum Spalt ist. Dies wird vor allem da zu Irrtümern führen, wo es darauf ankommt, zwei Banden miteinander zu vergleichen, von denen die eine breiter, die andere aber schmäler als der Spalt ist. Da aber, wie die neueren Messungen mit großer Dispersion zeigen, und wie an sich zu erwarten ist, die Gasspektra eine sehr engliegende

Feinstruktur besitzen, die in den meisten Fällen sogar der hohen Auflösung der Gitter wiedersteht, erhält man also mit Prismenspektrometern bei Gasen stets nur Mittelwerte, die man ja miteinander vergleichen kann.

Die nicht der C–H-Bindung zugeschriebenen Banden (bei 1,885 μ und 2,10 μ bei Chloroform und die den aromatischen Verbindungen zugehörige Bande bei 2,18 μ bei Benzol) unterliegen der für die Banden der C–H-Bindung gefundenen quantitativen Beziehung nicht.

Zusammenfassend ließe sich also sagen, daß bei Benzol und Chloroform bei den vier miteinander verglichenen Flüssigkeitsbanden und zwei Dampfbanden, mit nur einer Ausnahme, dasselbe Zahlenverhältnis besteht. Das Herausfallen der einen Bande dürfte wohl auf ungenügende Auflösung zurückzuführen sein. Das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten ist: Benzol zu Chloroform wie 6 : 2. Ob dies auf die Art der Bindung oder einen Einfluß der Substitutionsprodukte zurückzuführen ist, soll später untersucht werden. Die Azetylenbande bei 2,47 μ fügt sich der oben gegebenen Proportion richtig ein.

Literaturverzeichnis.

1) L. Puccianti, Phys. Ztschr. **1.** 49 u. 494. 1899; Nuovo Cim. **11.** 141. 1900.
2) Br. Donath, Wied. Ann. **58.** 609. 1896.
3) W. W. Coblentz, Investigations of infra-red spectra, Washington 1905.
4) W. W. Coblentz, Scientific Papers, Bur. Stand. Nr. 418. 1921.
5) Jos. W. Ellis, Phys. Rev. (2) **23.** 48. 1924.
6) Jos. W. Ellis, Journ. Opt. Soc. **8.** 1. 1924.
7) W. Burmeister, Verh. D. Phys. Ges. **15.** 589. 1913.

Bonn, 1. Oktober 1924.

(Eingegangen 22. Oktober 1924.)

Zur Kenntnis des Reifungsprozesses.

(Zweite Mitteilung.)

Von

Lüppo-Cramer.

In meiner ersten Mitteilung unter gleichem Titel[1]) wurde festgestellt, daß der Jodsilbergehalt einer Bromsilberemulsion von so großer Bedeutung für den gesamten Reifungsprozeß sein kann, daß demgegenüber die Untersuchungen über die bloße Größe der Bromsilberkristalle unter Umständen ganz bedeutungslos werden. Das Jodsilber wirkt dabei nach verschiedenen Richtungen: es verzögert das Kristallwachstum des Bromsilbers infolge seines Einflusses auf die Löslichkeit, wirkt aus dem gleichen Grunde gegen zu starke und zu frühzeitige Reduktionskeim- und Schleierbildung, befördert aber andererseits in hohem Maße die Lichtempfindlichkeit.[2])

Untersuchungen, die ursprünglich von der Absicht geleitet wurden, festzustellen, in wie hohem Grade es möglich sei, eine sogenannte kornlose Emulsion durch bloßes Erwärmen in ihrer Empfindlichkeit zu steigern, führten unerwarteterweise zu einer wesentlichen Aufklärung nach einer neuen Richtung. Da ich das Ziel verfolgte, die Empfindlichkeitssteigerung der kornlosen Emulsion einigermaßen zahlenmäßig in Beziehung zu normalen Negativemulsionen zu bringen, die ja stets einige Prozent Jodsilber enthalten, so stellte ich die kornlose Emulsion auch mit soviel Jodsalz her, daß sie 3 % AgJ enthielt.

Wie in allen Fällen zeigte sich die jodsilberhaltige Lippmannemulsion schon von Anfang an einer analog hergestellten reinen Bromsilberemulsion an Empfindlichkeit und Deckung (im Negativ) beträchtlich überlegen, nämlich um durchschnittlich das drei- bis vierfache. Auch hier wurde aber wie in meiner ersten Mitteilung bei grobkörnigen reinen Bromsilberschichten beobachtet, daß die an der Trübung erkennbare Kornvergrößerung bei reinen Bromidemulsionen viel rascher eintritt.[3]) Die jodsilberhaltige kornlose Emulsion zeigte aber ein ganz auffallendes Verhalten bei sehr langer Digestion in der Wärme. Sie vertrug nämlich ein mehr als 30stündiges Erwärmen auf 65°, ohne die geringste Schleierbildung zu zeigen, während eine in ihrem Brom- und Jodsalzgehalt gleich zusammengesetzte mittelempfindliche Positivemulsion,

die auch mit derselben Gelatine hergestellt war, schon stets nach längstens 2 bis 3 Stunden einen intensiven Schleier aufwies. Die Empfindlichkeitssteigerung der jodsilberhaltigen kornlosen Emulsion betrug nach 24stündigem Erhitzen auf 65° das 2000 bis 3000fache gegenüber der ursprünglichen,[4]) die langsam erfolgende Trübung der anfänglich wie immer schwach opalisierenden Emulsion bewies das eingetretene Kornwachstum. Immerhin sind die Schichten viel feinkörniger als viele Diapositivschichten bei gleichzeitig noch höherer Empfindlichkeit, so daß derartige Platten für manche Zwecke, wo es auf feines Korn ankommt, vielleicht erwünscht sein würden. S. E. Sheppard[5]) gibt übrigens neuerdings als Korngröße (ungereifter) Lippmannplatten 0,2 μ an.

Die zunächst ersichtlichen Unterschiede zwischen der kornlosen und der damit verglichenen höherempfindlichen Positivemulsion bestanden einerseits in dem bekanntlich viel höheren Gelatinegehalt[6]), andererseits in der damit verbundenen außerordentlich geringen Korngröße der ersteren. Es dünkte mich zunächst unwahrscheinlich, daß eines dieser beiden Momente die Ausbildung des Reifungsschleiers bei der beschriebenen ganz unnormalen Erhitzungsdauer verhindern könnte. Man sollte vielmehr annehmen, daß das kleinere Korn der chemischen Reduktion zugänglicher sein und auch die höhere Gelatinekonzentration eher die Reduktionsgeschwindigkeit begünstigen als verlangsamen würde. Ich kam daher zunächst auf eine andere Vermutung, worauf die enorme Widerstandsfähigkeit der jodsilberhaltigen Lippmannemulsion gegen Schleierbildung beruhen könnte.

Kornlose Emulsionen mischt man zweckmäßig sehr rasch, um jede Kornvergrößerung zu vermeiden. So ist es auch meine Gewohnheit, bei der Herstellung derartiger Emulsionen die silbersalzhaltige Gelatinelösung in einem Gusse der Haloidsalzgelatine zuzufügen und nach kurzem Umschütteln gleich zu gießen, das Auswaschen der Salze aber erst auf der Platte selbst vorzunehmen. Jeder Trockenplattenfabrikant weiß aber, daß ein solches Mischverfahren bei hochempfindlichen Emulsionen nicht angängig ist und daß man im allgemeinen die Mischung am besten mehr oder weniger langsam vornimmt. Eine einfache Überlegung zeigt ja auch, daß die bei normalen Negativemulsionen erstrebte Kornvergrößerung am leichtesten erfolgen kann, wenn nicht gleich auf einmal alle Bromsilberkörner sich ausbilden, sondern nach und nach ein Wachstum der bereits fertig gebildeten Kriställchen auf

Kosten weiter sich ausscheidenden Materials erfolgt.[7]) Ein sehr langsames Mischen wird nun aber auch höchst wahrscheinlich von großer Wirkung auf die Verteilung des Jodsilbers im Bromsilber sein. Fällt man nämlich eine wäßrige Lösung von Bromsalz mit 3 % Jodsalzzusatz durch Silberlösung teilweise aus, filtriert ab und prüft das Filtrat auf Jodionen, so findet man, daß das Jodsilber wegen seiner Schwerlöslichkeit schon ziemlich im Anfange vollständig ausfällt. Schon bei Zusatz von nur 5 bis 10 % des zugehörigen Silbernitrates zur Bromjodsalzlösung fand ich eine quantitative Umsetzung des vorhandenen Jodsalzes. Es ist klar, daß in diesem Falle bei völligem Umsatz der Salze die übrigen 90 bis 95 % an Halogensilber reines Bromsilber sein müssen. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß unter den verschiedenen Bedingungen der Emulsionsbereitung ein so vollständiger Ausfall des Jodsilbers für sich allein nicht schon gleich zu Beginn der Emulgierung erfolgt, denn sonst könnte das Jodsilber kaum von so großer Bedeutung für die gesamten Verhältnisse in der Emulsion sein. Auch aus der analytischen Chemie ist ja bekannt, daß die Fällung von Jodsilber nicht immer quantitativ neben der von Brom- und Chlorsilber erfolgt[8]) und Wi. Ostwald[9]) schreibt diesbezüglich:

„Fällt man ein Gemenge verschiedener löslicher Halogenverbindungen mit Silbernitrat, so enthält der Niederschlag hauptsächlich das Halogen von höherem Verbindungsgewicht. Doch erfolgt auf diese Weise keine vollständige Abscheidung des letzteren, sondern in der Flüssigkeit bleiben die Halogenionen etwa im Verhältnis der Löslichkeitsprodukte ihrer Silberverbindungen nach.“

Immerhin ist aber wohl anzunehmen, daß, je langsamer die Emulgierung erfolgt, desto mehr sich zu Anfang relativ stark jodsilberhaltiges Bromsilber und dementsprechend nach und nach jodsilberärmeres, bzw. wohl auch reines Bromsilber bilden wird.

Mischt man aber wie in dem beschriebenen Extrem der kornlosen Emulsion absichtlich das gesamte Silbersalz auf einmal zur jodidhaltigen Bromsalzlösung, so kann wahrscheinlich leichter eine gleichmäßigere Verteilung der entstehenden wenigen Prozente Jodsilber in den Bromsilberkriställchen eintreten. Es kommt so vielleicht überhaupt nicht zur Ausbildung von reinen Bromsilberteilchen und da jedenfalls doch jodsilberhaltiges Bromsilber schwerer reduziert werden wird als reines Bromsilber, so könnte auch der

Schleier ausbleiben, selbst bei einer so langen Erwärmung der Emulsion, die eine andere von gleichem Bruttogehalt an AgJ, aber ungünstigerer Verteilung desselben völlig unbrauchbar machen würde.

Diese rein theoretische Vorstellung würde auch recht gut in Übereinstimmung stehen mit den Feststellungen von Renwick und Sease[10]), daß tatsächlich die einzelnen Körner einer Emulsion in chemischer Beziehung keineswegs gleich sind, daß vielmehr die größeren Körner einen bedeutend höheren Prozentsatz an AgJ enthalten als die kleineren. Die größeren jodsilberhaltigen Körner werden offenbar diejenigen sein, die zuerst sich ausbildeten und daher am meisten auf Kosten später gebildeten Materials sich vergrößern konnten.[11])

Trotz dieser Überlegungen ist aber offenbar die Art der Verteilung des Jodsilbers nicht die Ursache der beschriebenen überraschenden Widerstandsfähigkeit der kornlosen Emulsion gegen die Verschleierung bei übertrieben langer Reifung. Denn weitere Untersuchungen zeigten zunächst, daß auch eine kornlose Emulsion, die kein Jodsilber enthielt, merkwürdig lange digeriert werden konnte, ohne zu verschleiern. Zwar stand sie in dieser Beziehung hinter der jodsilberhaltigen Emulsion zurück, die ohne die geringste Schleierbildung 38 Stunden bei 65^0 vertrug, während die reine Bromsilberemulsion nach 15 Stunden anfing, langsam einen Schleier auszubilden. Mittelempfindliche Positivemulsionen aus reinem Bromsilber, bei denen wie bei den Lippmannemulsionen das Silbersalz auf einmal zugegeben worden war (Emulsion A), vertrugen $2^1/_2$ bis 3stündige Erhitzung auf 65^0, ohne erheblichen Schleier zu zeigen, während genau so zusammengesetzte Emulsionen, bei denen aber das Silbersalz langsam in einer halben Stunde zugelaufen war, (B), bei gleicher Gesamtdigestionszeit tiefschwarz verschleierten. In einem etwas früheren Stadium zeigte die B-Emulsion wieder die bekannte viel höhere Empfindlichkeit bei durchschnittlich etwa dreifacher Korngröße gegenüber A, was, wie oben begründet, nicht merkwürdig ist, da bei B die Bedingungen für das Kornwachstum günstiger sind als bei A.

Zu beachten ist besonders, daß die noch viel feinkörnigeren Lippmannemulsionen, von der sich die A-Emulsion lediglich durch eine größere Konzentration an Bromsilber im Volumen der Gesamtmasse unterschied, noch ungleich viel länger erhitzt werden konnten, ohne zu schleiern. Es besteht also offenbar ein Zusammen-

hang zwischen Korngröße und Verschleierung, derart, daß die Verschleierung umso schwerer eintritt, je kleiner das Korn ist.

Daß Emulsionen von größerem Korn ceteris paribus im allgemeinen lichtempfindlicher sind als solche von kleinerem Korn, sind wir so gewohnt, zu hören, daß es uns nicht mehr auffällt, wenn auch diese Tatsache gar nicht so selbstverständlich ist. Es seien über diese Frage einige neuere Angaben mitgeteilt.

E. P. Wightman, A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard[12]), deren Ansicht besonders deswegen von Wichtigkeit ist, weil sie sich auf ein sehr großes Beobachtungsmaterial stützt, schreiben:

„Die Daten zeigen endgültig, daß die relative Empfindlichkeit der Emulsionen rasch mit der Zunahme der durchschnittlichen Korngröße und der Rangordnung der Teilchen wächst."

S. E. Sheppard[13]) führt aus, daß der Unterschied in der Korngröße zwischen einer Lippmannplatte und einer hochempfindlichen Schicht nur von 0,2 μ bis 3 oder 4 μ variiere, daß damit aber eine Empfindlichkeitssteigerung von 1 : 180000 und mehr verbunden sei. Es würde aber höchst seltsam sein, wenn ein so großer Empfindlichkeitsunterschied auf einer Differenz der linearen Dimensionen von nur der Größenordnung 1 : 10 beruhte.[14])

The Svedberg[15]) sagt:

„Die größeren Körner in einer Emulsion sind nicht notwendigerweise empfindlicher als die kleineren, aber die sie enthaltende Emulsion mag deswegen empfindlicher sein, weil im Durchschnitt der Effekt einer Lichteinheit auf einen Teil derselben bei der Entwicklung eine größere Menge an Silber liefert."

Eine ähnliche Auffassung wurde übrigens auch schon 1898 von R. Ed. Liesegang (Photogr. Physik, 2. Aufl., S. 110) ausgesprochen und auch vom Verfasser vielfach herangezogen.

An anderer Stelle schreibt The Svedberg:[16])

„Es ist klar, daß — von einem statistischen Gesichtspunkte aus — die größeren Körner empfindlicher sind als die kleineren. Messungen an anderen Emulsionen haben die vom Verfasser vertretene Ansicht bestätigt, daß innerhalb ein und derselben Emulsion, vorausgesetzt, daß diese nicht eine Mischung von verschiedenen ist (gesperrt von L.-C.), eine gewisse Beziehung zwischen Empfindlichkeit und Korngröße besteht, daß nämlich die größeren Körner immer empfindlicher sind als die kleineren."

Bei der Diskussion in der Sitzung der Faraday Society

in London 1923 sagte O. Bloch[17]), wohl das Fazit aus den Erörterungen ziehend:

„Wir haben sehr geringe Kenntnis über den Zusammenhang zwischen Korngröße und Empfindlichkeit und wissen nicht, ob sie eine Beziehung zueinander haben, aber man muß betonen, daß es nicht möglich ist, empfindliche Emulsionen zu fabrizieren, die ganz oder auch hauptsächlich aus kleinen Körnern bestehen.“ (Gesperrt von L.-C.)

Schließlich möge auch noch eine zusammenfassende ältere Äußerung des Verfassers[18]) zitiert werden:

„Zwischen der Größe eines Bromsilberkornes und seiner Lichtempfindlichkeit besteht durchaus kein ganz eindeutiger Zusammenhang. Zwar kann nicht bestritten werden, daß im großen und ganzen mit der Zunahme der Korngröße, zumal in den ersten Stadien des Wachstums, stets auch eine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit eintritt, doch machen sehr bald auch andere Momente, wie die Bildung von Reduktionsspuren und andere noch nicht genügend geklärte Veränderungen[19]) wirksam ihren Anteil geltend, um das Gesamtbild von den Vorgängen bei der Reifung zu verwirren.“ Man vergleiche hierzu auch meine Ausführungen im ersten Teile dieser Arbeit.

Im großen ganzen sind sich also die Forscher und Praktiker doch darin einig, daß mit wachsender Korngröße eine Empfindlichkeitssteigerung eintritt.

Daß aber auch die auf rein chemischer Wirkung beruhende Schleierbildung mit der Korngröße in dem oben geschilderten Zusammenhange steht, war etwas durchaus überraschendes und kann meines Erachtens von außerordentlicher Bedeutung für unsere Kenntnis des Reifungsprozesses und seiner Bedeutung für die Lichtempfindlichkeit werden.

Wir stehen, um es kurz und unmißverständlich zu wiederholen, vor der neuen Tatsache, daß das Bromsilber unter sonst gleichen Verhältnissen umso leichter der latenten Verschleierung unterliegt, je größer das Korn ist.

Nun ist es aber zum mindesten unwahrscheinlich, daß ein großer Kristall sollte leichter durch die Gelatine spurenweise reduziert werden als ein kleiner, es ist vielmehr anzunehmen, daß der absolute Betrag an reduziertem Reifungskeimsilber in beiden Fällen vielleicht nicht sehr verschieden, sicherlich aber bei dem kleinen Korn nicht geringer sein wird als beim größeren.

Man bedenke aber, daß das aus wäßrigen Lösungen ausgefällt Bromsilber der Reduktion durch die Entwickler auch bei Lichtausschluß fast momentan unterliegt[20]) und daß die Umhüllung mit Gelatine oder andern Schutzkolloiden dem unbelichteten Bromsilber erst diejenige Beständigkeit gegen Reduktionsmittel verleiht, die überhaupt erst den photographischen Entwicklungsprozeß ermöglicht.

Der Verfasser[21]) fand schon 1907, daß der Zusatz von Schutzkolloiden die Reduktion des Bromsilberhydrosols durch Entwickler enorm verzögert und W. Reinders und C. J. van Nieuwenburg[22]) stellten eine eingehende quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse am Chlorsilber an, bei der einwandfrei festgestellt wurde, daß nicht etwa die Lösungsgeschwindigkeit des Chlorsilbers durch die Gelatine verlangsamt wird, daß aber das Kolloid eine starke Verzögerung der Auskristallisation des Silbers aus seiner übersättigten Lösung veranlaßt. Am Schlusse der Arbeit der genannten holländischen Forscher findet sich nun auch folgender Passus:

„Wenigstens wird man bei Erklärungen von der Empfindlichkeit der Gelatineplatten die Möglichkeit einer örtlichen Änderung der hemmenden Wirkung der Gelatine in Betracht ziehen müssen."

Eine solche hemmende Wirkung der Gelatine auf den Reduktionsprozeß des Bromsilbers kann nun aber zweifellos bei einem kleineren Korn einen viel größeren Betrag erreichen als bei einem größeren, denn die Wirkung der Schutzkolloide hängt natürlich im hohen Grade von der spezifischen Oberfläche des geschützten umhüllten Körpers ab.

Über die Schutzwirkung der Kolloide bei nicht allzu hochdispersen Gebilden, wie sie im Falle der durchschnittlichen Bromsilberemulsionen ja auch vorliegen, schreibt R. Zsigmondy[23]):

„Andere Forscher haben dann gezeigt, daß die Schutzwirkung einzelner Kolloide bis zu einem gewissen Grade auch auf gröbere Zerteilungen sich erstreckt. Arthur Müller hat diesen Nachweis bezüglich einer Suspension von rotem Phosphor geführt. Daß hier nur eine oberflächliche Analogie mit dem Goldschutz vorliegt, ist sofort ersichtlich, wenn man die beiden Schutzwirkungen mit einander vergleicht. So genügen 0,025 bis 0,05 mg Gelatine, um 50 ccm kolloides Gold vollkommen zu schützen, dagegen reichen 25 mg desselben Kolloids (also das 500 bis 1000 fache obiger Menge) noch nicht aus, um die Ausflockung von 50 ccm Phosphorsuspension durch Kochsalz vollkommen hintanzuhalten."

Die Abhängigkeit der Schleierbildung von der Korngröße des Bromsilbers kann also möglicherweise darauf beruhen, daß mit steigender Korngröße die Schutzwirkung der Gelatine abnimmt, so daß auch bei etwa gleicher Menge und Verteilung der latenten Schleierkeime doch bei größerem Korn die Entwicklung schon ausgelöst wird, die bei kleinerem Korn wegen der stärker hemmenden Wirkung der Gelatine auf die Silberkristallisation noch versagt.

Erkennt man die Zulässigkeit einer solchen Erklärung in bezug auf den Schleier an, so wäre der Schritt zu der analogen Deutung der höheren Lichtempfindlichkeit größerer Körner unter sonst gleichen Verhältnissen nicht sehr weit mehr. Man würde also sagen: Beim größeren Korn ist eine größere Neigung zur Reduktion vorhanden, weil die Auskristallisation des Silbers hier weniger gehemmt ist, zur Überschreitung der Schwelle genügt daher eine geringere Zufuhr von Belichtungskeimmaterial.

Ich betone ausdrücklich, daß ich diesen Versuch einer neuen Erklärung für die höhere Empfindlichkeit der größeren Körner einer Emulsion vorläufig mit allem Vorbehalt ausspreche. Vielleicht finden sich aber geeignete experimentelle Wege, um zu prüfen, ob und inwieweit die Vermutung eine Berechtigung hat.

Anmerkungen.

1) Vgl. Seite 84.

2) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photographie, 2. Aufl., Dresden 1921, S. 63 u. f., daselbst frühere Literatur. Phot. Korr. 1917, S. 86.

3) Daß Chlorsilber wiederum viel rascher reift als Bromsilber, führte ich schon 1903 näher aus (Phot. Korr. 1903, S. 714).

4) Empfindlichkeitsbestimmungen sind in diesem Falle sehr wenig verläßlich. Die oben angegebenen Zahlen wurden erhalten, wenn die kornlose Emulsion mit einer noch verhältnismäßig wenig empfindlichen bei Tageslicht im Eder-Hecht-Sensitometer verglichen, diese Kontrollplatte alsdann mit der stark gereiften bei einer künstlichen Lichtquelle verglichen und die Zahlen dann aufeinander bezogen wurden. Belichtet man die ungereifte kornlose Platte unter den üblichen schwachen Lichtquellen der Sensitometrie, so sind stundenlange Belichtungen erforderlich und wenn man diese auf relativ hochempfindliche Schichten bezieht, so kommen enorm viel höhere Zahlenunterschiede zustande als hier angegeben wurden.

5) Abr. Scientif. Publ. Eastman Kodak-Co. 7. 105. 1923.

6) Lüppo-Cramer, Diese Zeitschr a. a. O. Eine Vorschrift für Lippmannemulsionen gab ich Phot. Korr. 1903, S. 90; auch Kolloidchem. u. Photogr., 2. Aufl., S. 14.

7) Das erfordert auch die Ausbildung einer langen Gradationsskala, während Schichten von kurzer „harter“ Gradation, wie besonders photomechanische Platten verlangen, daß das Korn nicht nur relativ klein, sondern auch gleichmäßig ist. (S. auch Sheppard, a. a. O. unter Anm. 5, S. 106.)

8) R. Fresenius, Anleit. z. quantitat. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, Braunschweig 1875, S. 663.

9) Wi. Ostwald, Wiss. Grundl. d. analyt. Chem. 5. Aufl. Dresden und Leipzig 1910, S. 169.

10) Photogr. Journal 1924, Nr. 8, zitiert nach Phot. Industrie 1924, S. 727.



11) Über den Einfluß des Jodsilbers im Bromsilber s. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1917, S. 86, ferner R. E. Slade und G. J. Higson, Proceed. Royal Soc. A. **98**. 155. 1920.
12) Journal of Physical Chemistry **27**. 51. 1923.
13) S. Anm. 5 und Colloid Symposium Monograph 1923, S. 349.
14) S. auch Sheppard u. Trivelli, Photogr. Journal 1921, S. 400, sowie in Trivelli und Sheppard, The Silver Bromide Grain of Photogr. Emulsions. (Research. Labor. Eastman Kodak-Co 1921) S. 104.
15) Photogr. Journal, April 1922.
16) a. a. O. Juli 1922.
17) Transact. Faraday Soc. Vol. XIX, Part. 2, Nov. 1923, S. 322.
18) „Camera" (Luzern) 1922, Nr. 1.
19) Phot. Korr. 1913, S. 61.
20) Lüppo-Cramer. Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 122ff.
21) Kolloid-Zeitschr. **1**. 208. 1907.
22) Kolloid-Zeitschr. **10**. 36. 1912.
23) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis d. Kolloide, Jena 1905, S. 30.

Eingegangen am 24. Oktober 1924.

Bücherbesprechungen.

Siegfried Czapski † und **Otto Eppenstein,** Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente nach Abbe. 3. Aufl. Bearbeitet von den wissenschaftlichen Mitarbeitern der Zeißschen Werkstätte: H. Boegehold, O. Eppenstein, H. Erfle †, A. König, M. v. Rohr. Herausgegeben von H. Erfle † und H. Boegehold. XX u. 747 S. mit 316 Abbildungen. Leipzig 1924, J. A. Barth.

Eine tiefe Tragik liegt über der Entwicklungsgeschichte dieses Werkes: Wenige Monate nach dem Erscheinen der 2. Auflage verschied Ernst Abbe; zwei Jahre später raffte ein Unfall Siegfried Czapski hinweg, und kurz vor der Vollendung dieser 3. Auflage wurde Heinrich Erfle das Opfer einer Blutvergiftung. Solange es eine optische Wissenschaft gibt, wird man dieser hochverdienten Forscher in Ehrfurcht gedenken. — Die Schwierigkeiten bei der Drucklegung des Werkes haben es bedingt, daß die neuere Literatur in den meisten Abschnitten nur bis 1920 oder 1921 berücksichtigt werden konnte. Neu hinzugekommen sind zwei Kapitel, über die Beugungserscheinungen und über die medizinischen Höhlen- und Röhrengucker; stark vermehrt wurden die Ausführungen über sphärische Abweichung. Allenthalben sind die geschichtlichen Zusammenhänge klar dargelegt und ältere Auffassungen durch die jetzt herrschenden ersetzt worden. Das bewundernswert reichhaltige und aufs sorgfältigste durchgearbeitete Werk stellt ein Denkmal deutscher Geistestätigkeit dar, auf das wir stolz sein dürfen.

O. von Gruber, Einfache und Doppelpunkteinschaltung im Raum. 53 S. mit 11 Abb. im Text. Jena 1924, Gustav Fischer.

Nach allgemeinen Darlegungen über wichtige photogrammetrische Aufgaben bespricht der Verfasser das einfache Rückwärtseinschneiden im Raum und die recht schwierige Aufgabe der Doppelpunkteinschaltung im Raum, wie sie etwa von zwei in gleicher Front unter Konstanthaltung ihres Abstandes fliegenden Flugzeugen mittels bestimmter Apparate und Methoden gelöst werden kann.

J. Plotnikow, Grundriß der Photochemie in elementarer Darstellung als Einführung in das Studium. 196 S. mit 34 Fig. im Text. Berlin und Leipzig 1923, W. de Gruyter.

Das vorliegende Buch stellt einen Auszug aus des Verfassers Hand- und Lehrbuch „Allgemeine Photochemie" dar, das im Jahr 1920 erschien und damals in dieser Zeitschrift besprochen wurde. Da kein anderes Gebiet der physikalischen Chemie eine so komplizierte Struktur aufweist, wie die Photochemie, ist es naturgemäß, daß die Anschauungen über die photochemischen Grundfragen weit auseinandergehen. Trotzdem — oder vielleicht gerade deshalb — wird jegliche ernsthafte Darlegung der Grundzüge von Wert sein und auch andere Anschauungen hegenden Forschern zum mindesten als Ausgangspunkt wertvoller Erörterungen dienen. Daß der Verf. sich durch bittere Schicksalsschläge nicht entmutigen ließ und trotz mannigfaltiger Hemmungen fleißige literarische Arbeit liefern konnte, wird von jedermann anerkannt werden; und es ist zu hoffen, daß sein in Moskau verschwundenes Manuskript „Photochemisches Praktikum" in absehbarer Zeit ersetzt werden kann.

K. Schaum.

Kleine Mitteilungen.

Über den Einfluß von Lösungsgenossen auf die spektrale Absorption. Vor kurzem haben H. v. Halban und L. Ebert[1]) interessante Untersuchungen über den Einfluß gelöster Fremdstoffe (Salze) auf die spektrale Absorption veröffentlicht. Wir möchten über einen von uns beobachteten ähnlichen Fall hier kurz berichten. Bestimmt man die Molarextinktion von Na-Pikrat in rein wäßriger Lösung, sowie bei wechselnden Zusätzen von NaOH, so findet man eine starke Abhängigkeit der (mit dem König-Martensschen Spektralphotometer gemessen) Molarextinktion von dem Gehalt an Alkali, die sich schon äußerlich durch eine mit zunehmender Alkalikonzentration stärker werdende Farbvertiefung (Gelb → Braungelb) zu erkennen gibt. Eine Änderung des Gleichgewichtes zwischen Aciform und Phenolform kann als Ursache nicht in Frage kommen, da die Phenolform farblos ist, wie die Farblosigkeit der Lösungen von Pikrinsäure in Salzsäure, Hexan u. a., aus denen auch farblose Kristalle gewonnen werden können, beweist. Eine Änderung der elektrolytischen Dissoziation des Pikrates könnte gleichfalls keine Erklärung liefern, da Pikration und undissoziierte Säure wohl ohne Zweifel gleiche spektrale Absorption aufweisen; (die Farbänderung tritt übrigens auch bei Zusatz anderer Alkalien ein). Entweder handelt es sich also um einen „Deformationseffekt" oder um Komplexbildung. — Ähnliche Erscheinungen zeigen sich auch bei anderen aber nicht bei allen, Nitrophenolen. — Wir kommen später auf diese Erscheinungen zurück und werden auch Mitteilungen über die gegenseitige Beeinflussung von Lösungsgenossen im Absorptionsgebiet machen.

[1]) Z. phys. Chem. **112**. 321. 1924; s. auch E. F. George, Phys. Rev. (2) **17**. 435. 1921.

Gießen, November 1924. K. Schaum. L. Hock.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Metzger & Wittig, Leipzig.

XXIII. Band. Heft 5/6.



ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser

o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum

o. ö. Professor an der Universität Gießen

Mit fünf Tafeln





1925

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.—, bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 24.40, im Ausland Rm. 24.80.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Seite

Josef Maria Eder zum 70. Geburtstag 121

Lüppo-Cramer, Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes. (Zweite Mitteilung.) 122

Heinrich Stock, Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung des Lichts auf Bromsilber 132

Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Reifungsprozesses. (Dritte Mitteilung.) . 137

Peter Wulff, Entwickelbare Druckeinwirkungen auf die photographische Emulsion. Aus dem Wissenschaftlich-photochemischen Laboratorium der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Mit 7 Abbildungen auf 3 Tafeln 145

A. P. Weber, Über die Brauchbarkeit der Seemannschen Schneidenmethode zu Messungen von Röntgennormalen. (Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 11 Figuren im Text und auf Tafeln 149

Lüppo-Cramer, Über den latenten Schleier 184

Bücherbesprechungen 200

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Josef Maria Eder

zum 70. Geburtstage

Am 16. März vollendete der Altmeister photochemischer Forschung, Hofrat Professor Dr. Josef Maria Eder, sein 70. Lebensjahr.

Seit fast einem halben Jahrhundert hat er in rastloser Forscherarbeit die wissenschaftliche und die angewandte Photographie, die Spektroskopie und die Photochemie durch grundlegende Arbeiten bereichert und gefördert, dabei manche Forschungsgebiete neu erschlossen, andere ungemein vertieft und ausgebaut. Die Photochemiker und Spektroskopiker der letzten Dezennien sind alle Eders Schüler; auch die, denen es nicht vergönnt war, in der von ihm geschaffenen, einzig in der ganzen Kulturwelt dastehenden Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien gearbeitet zu haben, ehren in ihm ihren Lehrmeister als eifrige und dankbare Leser und Benutzer seiner Standardwerke: des „Handbuches der Photographie", der „Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse", des „Atlas typischer Spektren", sowie zahlreicher wissenschaftlicher Abhandlungen und Monographien.

In ungeminderter Frische und Arbeitsfreude wirkt auch jetzt noch auf seinen eigensten Forschungsgebieten unser hochverehrter Jubilar; möge ihm noch eine lange Reihe glücklicher und ergebnisreicher Lebensjahre beschieden sein!

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIII. Band. 1925. Heft 5 u. 6.

Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes.

(Zweite Mitteilung.)

Von

Lüppo-Cramer.

Als R. Abegg[1]) im Jahre 1899 die Silberkeimtheorie des latenten Bildes erneut zur Diskussion stellte, teilte er die Beobachtung mit, daß durch Baden exponierter Platten in verdünnter Salpetersäure der entwickelbare Lichteindruck nahezu verschwinde, und von I. M. Eder[2]) wurde festgestellt, daß das latente Bild durch Behandlung mit Salpetersäure, wenn auch geschwächt, so doch nicht ganz zerstört wird.

Seit jener Zeit wurde fast ausschließlich von demjenigen Teile des latenten Bildes gesprochen, der durch Behandlung auch mit starken Oxydationsmitteln seine Entwickelbarkeit nicht verliert und daher vermeintlich kein Silber sein konnte. Daß der Lichteindruck auch schon durch verdünnte Salpetersäure usw. insofern geschwächt wird, als er einer ganz erheblich verlängerten Entwicklung bedarf, was doch immerhin auch eine Veränderung der Substanz des latenten Bildes beweist, wurde zunächst fast durchgängig unberücksichtigt gelassen. Und doch ist, wie ich in meiner ersten Mitteilung[3]) ausführte, gerade jener lösliche Teil des latenten Bildes von der größten Bedeutung für den Entwicklungsprozeß. Dies beweisen der „Albert-Versuch" und seine Varianten, die scheinbare Umwandlung der Substanz des solarisierten Bildes in die des normalen durch Oxydationsmittel und mehrere andere Reaktionen des Lichtbildes unzweifelhaft. Auch bei den synthetisch hergestellten Photohaloidschichten liegen ganz analoge Verhältnisse vor. Photochlorid- und Photobromidschichten sind nur so lange der leichten Reduktion durch den Entwickler zugänglich, als noch Spuren von nicht fest adsor-



biertem Silber zugänglich sind. Sobald eine Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure, starker Chromsäuremischung usw. alles überhaupt entfernbare Silber weggelöst hat, verliert das Photohaloid seine leichte Entwickelbarkeit und es ist wieder möglich, auf diesen Schichten andere Lichtbilder herzustellen, die sich entwickeln lassen, bevor noch das an sich soviel schwerer reduzierbare ursprüngliche Photohaloid sich zu schwärzen beginnt. Nicht nur die durch Belichtung erzeugten, sondern auch die durch Adsorption gewonnenen Photohaloide sind also zum Teil gegen Silberlösungsmittel beständig; da aber ihre Entwickelbarkeit durch jene Agenzien beeinträchtigt wird, so ist auch ein Teil gelöst worden.

Der lösliche Anteil des latenten Bildes, also mehr oder weniger „freies", d. h. nicht okkludiertes oder adsorbiertes Silber, ist also in erster Linie für die Entwickelbarkeit entscheidend. Aber auch der unlösliche Anteil kann für die Hervorrufung nutzbar gemacht werden, wenn auf eine geeignete Weise eine Art Lockerung des Halogensilbers, oder, wie der Verfasser diese Reaktion genannt hat, eine Keimbloßlegung erfolgt.

Auf die Theorie der Keimbloßlegung wurde ich dadurch geführt, daß ich die seit langem bekannte, aber unerklärte Tatsache verfolgte, daß der Zusatz von löslichen Jodiden zum Entwickler unter Umständen eine Beschleunigung der Hervorrufung zur Folge hat.[4]) Es stellte sich hierbei heraus, daß die Wirkung der Jodide auf das Bromsilber nicht auf eine Beeinflussung des Entwicklungsprozesses zurückzuführen ist, wie die früheren Autoren annahmen, sondern daß sie auf einer Veränderung des latenten Bildes beruht. Sie tritt am eklatantesten hervor, wenn man das latente Bild zunächst vom löslichen Silber befreit, dann mit Jodkaliumlösung behandelt und darauf physikalisch entwickelt. Folgender Versuch ist hier besonders überzeugend.

Latente Bilder von Sensitometerskalen auf Diapositivplatten wurden in bekannter Weise durch Chromsäuremischung von dem löslichen Anteile des Silbers befreit. Nach gründlichem Waschen wurde jeweils die eine von zwei solchen Platten eine halbe Minute lang in einer einprozentigen Jodkaliumlösung gebadet und nach dem Abwaschen zugleich mit der Kontrollplatte in den physikalischen Entwickler gelegt. Die vorgebadete Platte zeigte nun schon nach 3 Minuten langer Entwicklung ein kräftig gedecktes Bild der ganzen Skala, während auf der Kontrollplatte noch nach 30 Minuten keine Spur hervorgerufen war.

Nach dem Verfasser besteht die Wirkung des Jodsalzes bei diesem extremen Versuche darin, daß die nach der Zerstörung des löslichen Silbers übrig bleibenden, fest eingeschlossenen Silberultramikronen durch die Umwandlung des sie einschließenden Bromsilbers in Jodsilber eine Bloßlegung erfahren und damit der Entwicklung zugänglich gemacht werden. Da die Adsorptionsverbindung des Silbers mit dem Jodsilber nachweislich viel weniger fest ist als die mit Bromsilber, so wirkt das Silber im Kontakt mit Jodsilber mehr wie „freies" Silber. Es wird also bei der Vorbehandlung des latenten Bildes mit der Jodidlösung die wirksame Menge der Substanz des latenten Bildes vergrößert, besonders bei der physikalischen Entwicklung, die sonst eine ausschließliche Kornoberflächenentwicklung[5]) ist.

Die Reaktion der Keimbloßlegung ist eine sehr feine. Selbst bei Lösungen 1:1 000 000 war die Entwicklungsbeschleunigung noch sehr deutlich nachzuweisen. Auf die Fixiergeschwindigkeit hat diese minimale Umwandlung in Jodsilber noch keinen erkennbaren Einfluß. Diese Tatsache läßt eine Vorstellung darüber zu, daß schon in sehr geringer Entfernung von der Grenzfläche des einzelnen Bromsilberkornes das Silber des latenten Bildes unter gewöhnlichen Umständen an der Auslösung der physikalischen Entwicklung weniger Anteil nimmt als die alleräußerste Oberfläche des Kornes.

Meine Theorie der Keimbloßlegung, die schon 1912 ausgesprochen wurde, blieb lange unbeachtet. Sie wurde zuerst von F. F. Renwick[6]) 1920 auf Grund eigener Untersuchungen als zutreffend erklärt, andererseits aber von S. E. Sheppard und G. Meyer[7]) abgelehnt. In einer sehr eingehenden Untersuchung: „Topochemistry of Development and Sensitizing Nuclei" haben sich aber vor kurzem Sheppard, E. P. Wightman und A. P. H. Trivelli[8]) erneut mit der Keimbloßlegung befaßt und sich dabei in der Hauptsache meiner Auffassung angeschlossen. Man darf nunmehr die Keimbloßlegungstheorie wohl als endgültig bewiesen ansehen.[9])

Die Reaktion der Keimbloßlegung ist übrigens keineswegs auf die Jodidwirkung beschränkt, denn auch geeignet verdünnte Lösungen von Zyankalium, Rhodankalium und Thiosulfat haben ähnliche Wirkungen, indem sie das Bromsilber teilweise in Komplexe überführen und dabei die okkludierten Silberkeime des latenten Bildes freilegen.[10]) Auch spielt offenbar unter bestimmten Bedingungen schon das bromsilberlösende Sulfit eine keimbloßlegende Rolle. So wird zwar das mit starken Oxydationsmitteln teilweise

zerstörte Bild (wenn auch langsam) durch die stets sulfithaltigen organischen Entwickler, nicht aber durch den Eisenentwickler, hervorgerufen.[11])

Im vorstehenden wurde die Keimbloßlegung hauptsächlich in ihrer reinsten Gestalt betrachtet, d. h. nach der Zerstörung der die Reaktion verwischenden löslichen Keime und mit nachfolgender physikalischer Entwicklung. Das nicht vorher teilweise zerstörte latente Bild wird aber nur dann durch ein Vorbad von Jodkalium in seiner Hervorrufung durch chemische Entwickler beschleunigt, wenn es sich um ganz bestimmte Entwicklersubstanzen, namentlich Hydrochinon nud Eisenoxalat, handelt. Dagegen werden die Rapidentwickler durch die Keimbloßlegung überhaupt nicht beeinflußt, indem sie offenbar schon ohne diese Erleichterung imstande sind, sich auch das weniger freiliegende Silber des latenten Bildes nutzbar zu machen. Bei den meist verwendeten Hervorrufungsarten geht also jedenfalls auch das okkludierte Silber für den Entwicklungsprozeß nicht etwa ungenützt verloren. Jener selektive Charakter der Entwicklungsbeschleunigung durch Jodid, des sogenannten Lainer-Effektes, macht der restlosen Erklärung des Phänomens immerhin noch einige Schwierigkeiten, wie besonders Sheppard, Trivelli und Wightman in ihrer zitierten gemeinsamen Arbeit betonen, doch muß hervorgehoben werden, daß auch dieser Unterschied in dem Verhalten der gewöhnlichen Entwickler verschwindet, wenn man den Keimbloßlegungseffekt wieder durch vorherige Zerstörung des löslichen Bildanteils rein hervortreten läßt.

Unterschieden wir bisher nur zwischen einem löslichen und einem unlöslichen Anteil des latenten Bildes, so braucht doch kaum hervorgehoben zu werden, daß hier keine scharfen Grenzen vorliegen, sondern, wie bei anderen Adsorptionsverbindungen, der Übergang ein allmählicher ist und mit steigendem Oxydationspotential des angreifenden Agens die Zerstörung zunimmt.[12]) Gerade der leicht lösliche Anteil zeigt nun wieder charakteristische Reaktionen, die die Verhältnisse in interessanter Weise komplizieren. Eine solche Reaktion ist die vor kurzem von mir gefundene „Keimisolierung“ durch Farbstoffe und Entwicklersubstanzen.[13])

Die vom Verfasser entdeckte, praktisch wertvolle Desensibilisierung des Bromsilbers durch gewisse Farbstoffe[14]), die es ermöglicht, selbst höchst empfindliche orthochromatische und sogar panchromatische Platten bei hellem gelben Lichte zu entwickeln,

gab den Ausgangspunkt für die Auffindung der in Rede stehenden neuen Eigenschaft des latenten Bildes.

Verschiedene Reaktionen, sowie die chemische Natur der desensibilisierenden Farbstoffe, die ausnahmslos sehr leicht durch Hydrosulfit und Zinkstaub, teilweise sogar schon durch Sulfit zur farblosen Leukobase reduziert werden, deuteten anfänglich darauf hin, daß der photochemische Vorgang bei der Desensibilisierung auf einer oxydativen Wirkung jener Substanzen gegenüber dem latenten Bilde in statu nascendi beruhe. Die hauptsächlichste experimentelle Stütze für diese Annahme bestand darin, daß eine vorbelichtete Platte nach einer Imprägnierung mit der Lösung desensibilisierender Farbstoffe in Gegenwart von Bromsalz durch eine erneute Belichtung ausgebleicht wird. Diese Bildumkehrungsreaktion kann praktisch benutzt werden, um von einem Negativ auf einfache Weise direkt Duplikatnegative herzustellen. Da sensibilisierende Farbstoffe, wie Erythrosin, Rhodamin usw. diese Reaktion nicht gaben, so schien es, daß die ausbleichende Wirkung jener Gemische auf das latente Bild der oxydierenden Wirkung gerade nur der leicht reduzierbaren Farbstoffe der Safraninreihe und einiger anderer Gruppen zugeschrieben werden müsse. Als jedoch später gefunden wurde, daß auch eine Reihe typischer (basischer) Sensibilisatoren, wie Äthylzyanin und Pinaflavol in Gegenwart von Bromsalz und in schwach angesäuerter Lösung sogar eine noch stärker abschwächende Wirkung auf das latente Bild ausüben als selbst das Phenosafranin oder das Pinakryptolgrün, d. h. die besten bekannten Desensibilisatoren, da ließ sich die Annahme einer Oxydationswirkung der desensibilisierenden Farbstoffe bei jener Bildumkehrung nicht mehr aufrecht erhalten. In Gegenwart von Bromsalz zerstören auch selbst in neutraler Lösung eine Reihe von sensibilisierenden Farbstoffe weitgehend das latente Bild; während beispielsweise das Phenosafranin unter gleichen Umständen nur eine schwache Wirkung in diesem Sinne äußert. Ein auch nur entfernter Parallelismus zwischen desensibilisierender und bildzerstörender Wirkung der verschiedenen Farbstoffe besteht also keineswegs. Sogar Entwicklersubstanzen schwächen in Gegenwart von neutralen Bromsalzen das latente Bild mehr oder weniger weitgehend ab, während das Bromsalz für sich allein so gut wie wirkungslos ist.

Es schien demnach, daß in all diesen Reaktionen nicht der Farbstoff, sondern vielmehr das Bromsalz oder die Säure das eigentliche oxydierende (bromierende) bzw. silberlösende Agens sei,

während die Farbstoffe, bzw. auch die Entwicklersubstanzen, den Angriff dieser und anderer an sich sehr schwach wirkender Agenzien auf das latente Bild nur erleichtern. Ich habe diese bis dahin völlig unbekannte neue Reaktion, die übrigens in ähnlicher Weise unabhängig von mir bald darauf auch von W. D. Bancroft[15]) beobachtet wurde, als „Keimisolierung" bezeichnet. Dabei bildete sich in mir die Vorstellung, daß jene „keimisolierenden" Substanzen in der Art wirken, daß sie durch Anfärben (Bancroft betont die peptisierende Wirkung* besonders) des Bromsilbers diejenigen Silberteilchen, die an der äußersten Kornoberfläche sich noch relativ locker adsorbiert vorfinden, aus der Wirkungssphäre der Adsorption verdrängen und damit der normalen Schutzwirkung durch das sie adsorbierende Bromsilber berauben. Keimisolierung wäre also Adsorptionsverdrängung, jedoch mit der Einschränkung, daß sie sich nur auf den löslichen Anteil des latenten Bildes (s. o.) erstreckt, also mit der Keimbloßlegung durch Jodid usw. nichts zu tun hat.

Die spezifische Wirkung der Keimisolierung auf den latenten Schleier wird in einer besonderen Abhandlung besprochen werden.

Die Mannigfaltigkeit neuer Reaktionen des latenten Bildes ist damit noch keineswegs erschöpft. Die proteusartige Natur der photographischen Schicht bringt es vielmehr mit sich, daß man eigentlich immer, wenn man irgendeiner Erscheinung experimentell und ohne Vorurteil nachgeht, etwas anderes (oft viel interessanteres!) findet als man suchte. Ein besonderes Kennzeichen photographischer Reaktionen besteht auch darin, — und es ist vielleicht ganz gut, einmal ausdrücklich darauf aufmerksam zu machen —, daß man selbst beobachtete oder anderweitig genügend beglaubigte Tatsachen oft bei einer Nachprüfung nach Jahr und Tag nicht wieder bestätigt findet. Man unterschätzt eben oft die „Individualität" der photographischen Schicht! Das scheint bisweilen den Forschern auf diesem Gebiete die Materie überhaupt zu verleiden und J. Plotnikow[16]) geht neuerdings sogar soweit, folgendes zu schreiben:

„Gerade wie zur Zeit Daguerres ist die photographische Platte ein Kunstwerk, das zwar als Hilfsmittel bei wissenschaftlichen Untersuchungen benutzt werden, aber nicht selbst das Objekt wissenschaftlicher Forschung sein kann."

In der Tat ist es verständlich, daß Produkte des Handels, die doch gar nicht für wissenschaftliche Untersuchungen ihrer selbst,

sondern so gut wie ausschließlich für praktische Zwecke hergestellt werden, oft nicht den Anforderungen des rein „exakt" eingestellten Wissenschaftlers genügen, wie es etwa ein als „purissimum" bezeichnetes chemisches Präparat im allgemeinen doch tut. Es bleibt daher dem reinen Wissenschaftler nur übrig, entweder mit Plotnikow auf dergleichen Untersuchungen zu verzichten, oder sich seine Präparate selbst herzustellen, oder endlich auch, ein Kompromiß abzuschließen und den Begriff der „Exaktheit" weniger willkürlich abzugrenzen. Uns Technikern bleibt nur das letztere übrig.

Kehren wir nach dieser allgemeineren Abschweifung wieder zum Thema zurück. Ich hatte schon 1901 gefunden[17]), daß hochempfindliche (reduktionskeimhaltige) Bromsilbergelatineplatten durch Behandlung mit verdünnten Säuren aller Art latent verschleiert werden und diese Reaktion in zahllosen Fällen in späteren Jahren auch immer wieder beobachtet.[18]). Vor einiger Zeit[19]) jedoch entdeckte ich zu meiner Verwunderung, daß auch diese Reaktion zu den „individuellen" gehört, d. h. sie findet nur auf solchen Platten statt, die nach dem Ammoniakverfahren hergestellt sind, während sie vollständig ausbleibt, wenn die betr. Platten nach dem Siedeverfahren, d. h. ohne Anwendung von Alkalien bereitet wurden. Badet man aber Platten der letzteren Art kurz in verdünnten Lösungen von Alkali oder Ammoniak nach und wäscht wieder gründlich aus, so verschleiern sie wieder infolge einer nachherigen Säurebehandlung. Diese Wirkung einer Alkalivorbehandlung auf die Entstehung eines sekundären latenten Schleiers, auf die später noch zurückzukommen sein wird, ließ die Vermutung aufkommen, daß die Reduktionskeime durch das Alkali in irgendeiner Weise reaktionsfähiger gemacht worden sein könnten. Es wurde daher zunächst versucht, wie sich die zu den Schleierversuchen verwendeten Platten vor und nach der Alkalibehandlung in bezug auf die Zerstörung ihres latenten Lichtbildes verhielten. Es zeigte sich überraschenderweise, daß das latente Bild auf den mit Natronlauge vorbehandelten Schichten sowohl durch die an sich schon sehr stark abschwächenden Lösungen von gewissen basischen Farbstoffen in Gemeinschaft mit Bromsalz und bei schwach saurer Reaktion, als aber auch durch verdünnte Bichromatlösung um 30 bzw. 20° Eder-Hecht weiter zerstört wurden als auf den nicht mit Alkali vorbehandelten Originalschichten. Bei reduktionskeimfreien Bromsilberdiapositivplatten trat dieser Effekt nicht ein,

offenbar aus dem einfachen Grunde, weil das Alkali (vor der Belichtung) nur auf etwaige Reifungsreduktionskeime und wahrscheinlich nicht auf das Bromsilber als solches wirkt.

Belichtet man aber die Diapositivplatten vorher und behandelt dann mit verdünnten Alkalilösungen, so zeigt sich auch eine viel größere Reaktionsfähigkeit der mit Alkali nachbehandelten Belichtungskeime!

Es wurde eine größere Serie von Diapositivplatten unter Skalen und zwar reichlich belichtet, weil ja auch ohne die besondere Vorbehandlung mit Alkali die Zerstörung des latenten Bildes durch die in Frage kommenden Agenzien schon weitgehend ist. Solche belichteten Platten wurden dann 3 Minuten lang in 0,5 prozentiger Natronlauge gebadet, gründlich gewaschen und getrocknet. Alsdann wurden sie jeweils neben einer Kontrollplatte der Behandlung mit den oxydierenden Lösungen unterworfen. Derjenige Unterschied in der Abschwächung des latenten Bildes, der nur auf Rechnung der Alkalivorbehandlung zu setzen ist, betrug bei der essigsauren bromsalzhaltigen Lösung von Pinaflavolnitrat[20]) bis zu 30, ja 40° Eder-Hecht; bei Ersatz des Farbstoffes durch Metol[21]) war der Unterschied ungefähr ebenso groß, bei Äthylzyanin unter gleichen Bedingungen 30°. Auch durch zweiprozentige Bichromatlösung wurde die mit Alkali vorbehandelte Platte um mehr als 10° weiter abgeschwächt als das latente Kontrollbild. Verdünnte Essigsäure in der den Farbstoffmischungen entsprechenden Konzentration allein war dagegen überhaupt ohne Wirkung.

Man muß aus diesen Reaktionen schließen, daß sowohl die Reifungsreduktionskeime wie auch die des latenten Bildes durch eine Vorbehandung mit Alkali in einen Zustand versetzt werden, in dem sie wesentlich leichter zerstörbar sind.

Es erhebt sich nun die Frage, worauf diese „Keimaktivierung" durch Alkalien beruhen mag. Es lag zunächst nahe, daran zu denken, daß die Reaktion mit der von K. Fajans und W. Frankenburger[22]) entdeckten Rotsensibilisierung durch Alkalien zusammenhängen könnte. Die genannten Forscher hatten gefunden, daß reines bindemittelfreies Bromsilber durch Behandlung mit Alkalien insofern weitgehend verändert wird, als es seine spektrale Empfindlichkeit (ohne Entwicklung) bis in das längerwellige Gebiet verschiebt, eine Tatsache, die ich[23]) auch bei Bromsilbergelatine mit Entwicklung bestätigt fand. Nach den Arbeiten von Fajans und Frankenburger über die Beeinflussung der

spektralen Empfindlichkeit des Bromsilbers durch Ionenadsorption werden die Hydroxylionen (Sauerstoffionen) vom Bromsilber gut adsorbiert, da ja das Silberhydroxyd (Oxyd) ein schwer löslicher Körper ist, so daß wir die Oberfläche als mit einer dünnen Schicht von Silberhydroxyd (Oxyd) bedeckt ansehen können, was die spektrale Empfindlichkeit verändert.

Offenbar treten nun Rotsensibilisierung und Aktivierung gegen chemische Angriffe unter genau gleichen Bedingungen der Behandlung der Platte mit verdünnten Alkalilösungen ein. Andererseits versagt aber die Aktivierung des Bromsilbers durch Alkali bei reduktionskeimfreien Schichten vor der Belichtung, sie tritt aber auf, wenn die Alkalibehandlung hinter die Belichtung verlegt wird, d. h. in den Zeitpunkt, wenn wieder Silberkeime vorhanden sind. Die Aktivierung gegenüber den Abschwächungslösungen setzt also unzweifelhaft Silberkeime voraus und kann durch bloße Adsorption von OH-Ionen an das Bromsilber selbst kaum erklärt werden.

Nun ist es aber kolloidchemisch durchaus verständlich, daß auch die an der Bromsilberkornoberfläche unter den normalen Verhältnissen in der photographischen Schicht stets vorhandenen Silberkeime durch OH-Ionen in einen höheren Dispersitätsgrad übergeführt, „peptisiert" werden. Und das würde die leichtere chemische Angreifbarkeit des latenten Bildes und der Reifungsreduktionskeime nach der Behandlung mit Alkalien ja ohne weiteres erklären.

Die Peptisierbarkeit koagulierter Silbersole durch schwache Alkalilösungen ist seit Carey Lea[24]) bekannt und oft bestätigt worden. Als besonders eklatante Fälle mögen noch folgende erwähnt werden. Der Verfasser konnte unter gewissen Bedingungen grüne Silbersole durch bloße Behandlung mit Wasser in die höher dispersen gelben überführen[25]) und selbst das schwarze Silbergel der gewöhnlichen Negative durch Kochen mit Wasser zu bräunlichen Solen von kolloider Teilchengröße abbauen.[26])

Nun ist allerdings das Silber des latenten Bildes und selbst das der Reduktionskeime der Reifung nicht ganz „frei", sondern mehr oder weniger fest adsorbiert. Aber auch das „Photobromid", mit dem wir uns die Kristalloberfläche des Bromsilbers in allerdings sehr dünner Schicht bedeckt vorstellen müssen, ist an sich, z. B. durch Ammoniak, wieder peptisierbar[27]) und das in ihm vorhandene Silber kann, wie wir oben sahen, durch Adsorptionsverdrängung (Keimisolierung) reaktionsfähig gemacht werden. Meine im vor-

stehenden beschriebenen Versuche mit Farbstoffen und Entwicklersubstanzen zeigen, wie außerordentlich weitgehend derartige Adsorptionsverdrängungen das Verhalten des im adsorbierten Zustande gegen leichtere chemische Angriffe noch teilweise recht widerstandsfähigen Silbers beeinflussen können.

Eine Peptisation des latenten Bildes durch Entwickler wurde auch schon von S. E. Sheppard und G. Meyer[28]), sowie von W. D. Bancroft (s. o.) angenommen, und daß sich Adsorptionsverbindungen (wie die von Silber und Halogensilber) gegenüber der Peptisation so verhalten müssen wie je eine der Komponenten, die die andere umhüllt, hat schon P. P. von Weimarn[29]) als „selbstverständlich“ bezeichnet. Der Annahme einer Peptisation der Keime des latenten Bildes anch durch Alkali steht also nichts entgegen.

Die drei neuen auf der komplizierten kolloidchemischen Natur des latenten Bildes beruhenden Reaktionen bestehen also, um es kurz zu wiederholen, in der Keimbloßlegung, die sich auf den okkludierten Anteil des Silbers erstreckt, der Keimisolierung, die eine Adsorptionsverdrängung, und der Keimaktivierung, die eine Peptisierung des löslichen Anteils des latenten Bildes darstellt.

Literatur.

1) Arch. f. wiss. Photogr. **I.** S. 16. 1899.

2) Eders Jahrb. f. 1900. S. 80.

3) Diese Zeitschr. **23.** 91. 1924.

4) A. Lainer, A. von Hübl, Unters. von Lüppo-Cramer, Phot. Korr. S. 262, 310, 355, 440. 1912.

5) Vgl. Lüppo-Cramer u. R. Ed. Liesegang „Zur Kolloidchemie d. photogr. Bildentwicklung“ Kolloid-Zeitschr. **IX.** S. 290. 1911.

6) Brit. Journ. of Phot. **67.** Nr. 3142. S. 451. 1920.

7) Journ. Americ. Chem. Soc. S. 689. 1920.

8) Journ. Franklin Instit. Nov. u. Dez. 1923.

9) Vergl. auch meine neueste Abhandlung: „Keimbloßlegung u. Lainer-Effekt“, Phot. Ind. Nr. 29. 1924.

10) S. Lüppo-Cramer, „Keimbloßlegung durch Zyanid“, Camera (Luzern) II. Jahrg. Nr. 12. 1924.

11) Phot. Korr. 1915. S. 339.

12) Lüppo-Cramer, „Über Adsorptionsschutzhüllen“. Phot. Korr. 1914. S. 301.

13) Phot. Ind. 1923. Nr. 11/12, 15/16, 19/20, 31/32. Transact. Faraday Soc. Vol. XIX. Part 2. S. 389. Nov. 1923.

14) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte (Safraninverfahren), 2. Aufl. Leipzig 1922. Ed. Liesegangs Verlag (M. Eger).

15) Transact. Faraday Soc. a. a. O. S. 254.
16) Transact. Faraday Soc. a. a. O. S. 404.
17) Phot. Korr. 1901. S. 159.
18) Phot. Korr. 1908. S. 552.
19) Zeitschr. f. angew. Chem. 1924, S. 48. Phot Ind. 1924. Nr. 13.
20) 10 ccm KBr-Lösg. 10%, 20 ccm Pinaflavolnitrat 1:1000, 5 ccm Essigsäure 10%, aufzufüllen auf 100 ccm: Badedauer 1 1/2 bis 2 Min., kurz abspülen und normal entwickeln.
21) In nicht allzufrischer Lösung, wie Phot. Ind. 1923, Nr. 51/52 begründet wurde.
22) K. Fajans, Zeitschr. Elektrochem. **28**. 499. 1922. W. Frankenburger, Zeitschr. physikal. Chem. **105**. 225 bis 272 u. 273 bis 328.
23) Phot. Ind. 1924, Nr. 20.
24) Kolloides Silber u. d. Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908. S. 87.
25) Phot. Korr. 1911. S. 403; daselbst frühere Literatur.
26) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. Bd. **XI**. S. 184. 1912.
27) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1911. S. 345; W. Reinders, Chem. Weekblad 1910. Nr. 46 u. 48.
28) Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. S. 689. 1920.
29) Kolloid-Zeitschr Bd. **V**. S. 66.

(Eingegangen am 21. November 1924.)

Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung des Lichts auf Bromsilber.

Von

Heinrich Stock.

Unter diesem Titel beschreibt Ragnar Strömberg in dieser Zeitschrift[1]) Versuche, die eine Klärung des Zersetzungsvorgangs von Silberhalogeniden im Licht zum Ziel hatten und letzten Endes entscheiden sollten, welche von den heute sich noch gegenüberstehenden Ansichten über die Natur des latenten Lichtbildes durch Experimente auf analytischer Grundlage, also unter Vermeidung des Entwicklungsprozesses, gestützt werden könnte.

Zweifellos ist es ein Verdienst, den Weg ausfindig zu machen, wie die Wage dazu verhelfen kann, den in Frage stehenden Zersetzungsvorgang genau zu formulieren. Es ist vom Verfasser der



besprochenen Arbeit sicherlich großer Wert auf die Feinheit und Genauigkeit der Apparatur gelegt worden, doch gibt die Art des für die Untersuchungen verwendeten Materials (bromierte Ag-Niederschläge auf Glas) Veranlassung, diesem selbst und nicht der Natur des photochemischen Prozesses die Schuld beizumessen, wenn die Versuche mit negativen Resultaten abschlossen, d. h. warum keine wägbare Veränderung bei der Belichtung eintrat.

Auch negative Versuche haben ihren Wert; doch dürften die in der Zusammenfassung am Schlusse der Arbeit an die negativen Untersuchungsergebnisse geknüpften Folgerungen in dieser Form zu gewagt sein, und dies namentlich doch gegenüber den von Strömberg selbst zitierten Ergebnissen Hartungs[2]). Diese und die schon früher erschienene Arbeit von R. Schwarz und H. Stock[3]) stellen die Entbindung gut wägbarer Halogenmengen fest, wenn man von noch früheren Untersuchungen absehen will, die ein genaueres Maß für die abgespaltene Halogenmenge nicht oder mit in sehr weiten Grenzen schwankenden Mengen lieferten.

Wenn die Heranziehung des für chemische quantitative Bestimmungen in erster Linie in Betracht kommenden Geräts, der Wage, für diese Untersuchungen von Erfolg sein soll, wo es sich um kleine Gewichtsdifferenzen handelt, so muß wenigstens das Material, das zur Untersuchung gelangt, die günstigste „Ausbeute" gewährleisten.

Es geht aus dem Aufsatz nicht hervor, daß und wie sich der Verfasser davon überzeugt hat, ob er überhaupt ein lichtempfindliches Produkt vor sich hatte. Die Verwendung von Bromsilber schlechthin will nichts besagen.

Auch fehlen Angaben über die verwendete Lichtstärke, und es scheint kein Versuch unternommen worden zu sein, die Lichtstärke in weiten Grenzen zu ändern.

Die Verwendung bromierten Silbers schließt von vornherein eine genaue Angabe darüber aus, welche Zusammensetzung das so erhaltene Produkt hat. Zudem macht es die Unterlage des hauchartigen Halogensilberüberzugs, das unverändert gebliebene Silber, wahrscheinlich, daß durch sie der Zersetzungsvorgang im Sinne der erneuten Verbindung mit dem im Lichte frei werdenden Brom entweder ganz rückgängig gemacht oder zum mindesten weitgehend ungünstig beeinflußt wird.

Es ist unbedingt notwendig zum gedeihlichen Fortgang quantitativer Arbeiten auf diesem Gebiet, daß zunächst durch möglichst

einfach anzustellende Versuche, die noch nicht zu messenden Bestimmungen dienen können und sollen, die für die quantitative Bestimmung geeignete Form des Bromsilbers darzustellen. Die photographische Praxis gibt schon Anhaltspunkte hierfür durch die aus der Darstellung der Emulsionen gewonnenen Erkenntnisse. An Hand bindemittelfreier Silberhalogenide hat Stas[4]) seine Resultate gewonnen, und auf weitere einflußreiche Versuchskomponenten verweist die schon vorhin erwähnte Arbeit von Schwarz und Stock[3]), sowie deren zweiter Teil[5]), worin alle wesentliche Faktoren, u. a. der Einfluß der Lichtquelle und der des Wassers, dargelegt wurden.

Die damals gewonnenen Ergebnisse wurden noch nicht daraufhin ausgewertet, ob sie einen Einblick in die quantitative Natur des Zersetzungsvorgangs von Bromsilber am Licht enthalten, da zunächst andere Erscheinungen, insbesondere der Einfluß von Katalysatoren auf den Zersetzungsvorgang interessierten. Besehen wir aber die Ergebnisse von der Seite der hier vorliegenden Frage, so geben sie wichtige Aufschlüsse über die Richtung weiter anzustellender Versuche und über die Erwartungen, die wir von diesen hegen dürfen.

Wegen der Zusammensetzung des zu untersuchenden Halogensilbers muß zunächst die Forderung aufgestellt werden, daß sie bekannt und in engen Grenzen rekonstruierbar ist.. Die Ausfällung von z. B. Bromsilber nach der in der Arbeit von Schwarz und Stock angegebenen Methode dürfte sich noch in der Weise verbessern lassen, daß die eine Reaktionsflüssigkeit, z. B. die KBr-Lösung in — auf die gewählte Zeiteinheit — noch genauer dosierbarer Weise zur anderen Lösung läuft, u. dgl. mehr. Wer mit Emulsionen gearbeitet hat, weiß, wie groß der Einfluß der Zusatzgeschwindigkeit der einzelnen Agenzien auf die Eigenschaften des erhaltenen Produkts sein kann.

Für die äußere Form des Halogensilbers dürfte der Niederschlag auf eine möglichst dünne Glasplatte die geeignetste sein. Solche Niederschläge habe ich in sehr gleichmäßiger Schichtdicke ohne große Mühe hergestellt. Man braucht nur die Konzentration der Lösungen so zu wählen, daß eine von groben Teilchen freie Halogensilbersuspension entsteht und diese in ein Gefäß zu gießen, auf dessen Boden die Glasplatte liegt. Nach dem Absetzen der vorwiegend zu Anfang ultramikroskopischen Teilchen bei erschütterungsfreiem Stehen entsteht eine gleichmäßige Schicht, die mit einiger Geschicklichkeit öfter ausgewaschen werden kann, ohne daß

sie zerstört wird. Die Fällung über einer großen Anzahl nebeneinander liegender Glasplättchen in einem entsprechend breiteren Gefäß bietet für Versuchsreihen zudem die Gewähr für durchaus gleichmäßiges Ausgangsmaterial. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß eine solcherart hergestellte frische Schicht eine sehr geringe Empfindlichkeit besitzt und erst bei vorgeschrittenem Kornwachstum zu derjenigen Empfindlichkeit heranreift, die für diese Versuche unbedingt notwendig ist.

Wegen der Schichtdicke ist noch die Forderung aufzustellen, daß sie dem idealen Fall der Nebeneinanderlagerung der einzelnen Körner möglichst nahekommen muß. Hierdurch und durch die Ausdehnung der Platte wird aber die zum Versuch verwandte Menge des Halogensilbers bestimmt. Aus der Überlegung heraus, daß die Anwendung zu kleiner Mengen die Genauigkeit eines Versuchs beeinträchtigt, muß daher die Plattenfläche tunlichst groß gewählt werden.

Messende Arbeiten an photographischem Material setzen voraus, daß man dessen Eigenschaften zuvor bestimmt. Die Feststellung der Schwärzungskurve ist unerläßlich; die des Empfindlichkeitsmaximums kann bei Untersuchungen mit weißem Licht zurückgestellt werden. Die Schwärzungskurve gibt erst das Maß für die Lichtdosierung, die für das angewandte lichtempfindliche Material zu wählen ist. Sie darf nicht Solarisation des Materials hervorrufen, weil sonst ein Extremfall geschaffen und die Ausbeute unnötig gering wird, und soll sich auch nicht in der Solarisationsgrenze bewegen, weil dadurch die Rekonstruierbarkeit schlechter wird.

Der Vorgang bei einer solchen Belichtung hat große Ähnlichkeit mit dem, welcher sich bei Auskopierpapieren abspielt. Die Erfahrung lehrte, daß verhältnismäßig große Lichtstärken aufgewandt werden müssen. Die genügende Konstanz einer starken Kunstlichtquelle zu erzielen, gehört zu den schwierigsten Aufgaben bei diesen Untersuchungen. Es zeigte sich aber, daß bei langer Belichtungsdauer für den einzelnen Versuch eine nicht allzu große Schwankung der Lichtstärke um einen Mittelwert die Genauigkeit der Ergebnisse nicht beeinträchtigt.

Ob nun die Abspaltung von Halogen im Licht durch Wägung oder nach der von Schwarz und Stock eingeführten Methode durch Auffangen des Halogens und titrimetrische Bestimmung gemessen wird, — die Wegführung des entbundenen Halogens aus

dem Reaktionsgemisch durch einen Gasstrom dürfte nicht zu umgehen sein, weil wir es mit einem leicht reversibeln Prozeß zu tun haben.

Die Verwendung bromierter Silberüberzüge hat den Vorteil für sich, daß in dem so hergestellten Produkt von vornherein kein Wasser enthalten ist, dessen Anwesenheit die Reaktion im Licht wesentlich kompliziert und die Wägungsmethode vielleicht gar nicht anwendbar erscheinen läßt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch auf nassem Weg hergestellte Halogensilberniederschläge durch Trocknung im Exsikkator sich von anhaftender Feuchtigkeit vollkommen befreien lassen, insbesondere wenn sie eventuell aus alkoholischer Lösung gefällt oder unter Anwendung von Alkoholwaschungen vorbereitet sind.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, daß die Halogensilberniederschläge nach der oben besprochenen nassen Methode sich mit photographischen Entwicklern wie Plattenmaterial behandeln lassen, und es sollte nicht versäumt werden, die quantitativen Messungen noch durch Entwicklung der dabei belichteten Platten und Messung der Dichte zu ergänzen und so die Halogenabspaltung in Beziehung zum entwickelbaren photographischen Bild zu setzen.

Literatur.

1) XXII. **8.** 165. 1923.
2) Journ. Chem. Soc. London **121.** 682. 1922.
3) Ber. **54.** 2111. 1921.
4) Ann. Chem. V. **3.** 289.
5) Zeitschr. anorg. Chem. **41.** 129. 1923.

Eingegangen am 15. Oktober 1924.

Zur Kenntnis des Reifungsprozesses.

(Dritte Mitteilung.)

Von

Lüppo-Cramer.

In ähnlicher Weise wie die Gelatine üben auch andere oberflächenaktive Körper, insbesondere das Eiweiß, eine Schutzwirkung auf das Bromsilber aus.[1]) Noch eklatanter ist aber die Schutzwirkung vieler Farbstoffe. Sie läßt sich am besten am kolloiden Bromsilber studieren und ich gebe im folgenden meine Versuchsanordnung genauer wieder, weil sie sich gut zu einem ebenso lehrreichen wie einfachen Vorlesungsexperimente eignet.

Die Schutzwirkung der Farbstoffe ist besonders auffällig gegenüber der reifenden Wirkung des Ammoniaks innerhalb einer bereits fertig gemischten Lippmannemulsion, sie ist auch sehr allgemein, sowohl bei basischen wie auch bei sauren Farbstoffen und auch unabhängig von dem Ladungssinne des Bromsilbers.

Es kommt nur darauf an, daß der Farbstoff in nicht zu kleiner Menge verwendet wird. Die Versuche können bei hellem Lampenlichte, mit einiger Vorsicht sogar bei Tageslicht ausgeführt werden.

Zu je 200 ccm einer 5prozentigen Lösung von Gelatine werden 7,2 ccm 10prozentiger KBr-Lösung bzw. 10 ccm 10prozentiger Silbernitratlösung gegeben. Die Silbersalzgelatine wird dann bei 45° beider Lösungen in einem Gusse zu der Bromsalzgelatine zugefügt. Von den so entstehenden hochdispersen Emulsionen werden für jeden Versuch 100 ccm mit 10 ccm Farbstofflösung 1:1000 versetzt und dann 0,5 ccm konz. Ammoniak zugegeben.

Während nun die farbstofffreie Emulsion sofort nach dem Zusatze des Ammoniaks trübe und in wenigen Minuten in Reagenzrohrschichtdicke ganz undurchsichtig wird, verhindern die Farbstoffe die Reifung des Bromsilbers auch bei 24stündigem Stehen der Emulsion bei Zimmertemperatur so gut wie vollständig, die Mischungen bleiben klar durchsichtig. Folgende Farbstoffe geben ausgezeichnete Resultate: Erythrosin, Rhodamin, Pinachrom, Pinazyanol, Orthochrom T, Pinachromviolett, Pinaverdol, Isochinolinrot, Dizyanin, Äthylzyanin, Kristallviolett, Fuchsin, Methylenblau, Phenosafranin, Säureviolett. Mikrophotogramme über den Einfluß von

schützenden Farbstoffen auf die Reifung des Kornes fertiger Trockenplatten gab ich wieder Kolloid-Zeitschr. **19.** 21. 1916.

Auch hier handelt es sich wie bei der schützenden Wirkung der Gelatine auf die Auskristallisation des Silbers aus seiner übersättigten Lösung, die in der vorigen Mitteilung[2]) besprochen wurde, offenbar um eine Beeinträchtigung der Rekristallisation des vorübergehend in Ammoniak gelösten Bromsilbers an den mit Farbstoff gewissermaßen „verunreinigten" Kristalloberflächen, also um eine Keim-„Vergiftung" im Sinne von G. Bredig bei der Katalyse.[3])

In einer früheren Mitteilung[4]) war festgestellt worden, daß Bromsilberemulsionen unter sonst gleichen Umständen um so weniger leicht verschleiern, je kleiner das Korn ist. Diese Versuche wurden nun zunächst weiter ausgedehnt auf Chlorbromsilberemulsionen, da anzunehmen war, daß die chlorsilberhaltigen Emulsionen wesentlich leichter der Verschleierung zugänglich sein würden als reine Bromidemulsionen. Es zeigte sich aber auch hier eine unerwartete Widerstandsfähigkeit gegen die Verschleierung durch Erwärmung, die sicherlich auch nur auf die geringe Korngröße und die damit im Zusammenhang stehende besonders starke Schutzwirkung der umhüllenden Gelatine zurückzuführen ist. Es wurde hierbei gleichzeitig eine Beobachtung gemacht, die mir von großer Bedeutung für unsere Kenntnis des Reifungsprozesses zu sein scheint.

Die Mischung der gewöhnlichen Bromsilberemulsionen wird wohl stets in der Weise vorgenommen, daß der Gelatinelösung zuerst das Haloid und dann das Silbersalz zugefügt wird. Schon wegen der Möglichkeit einer spurenweisen Reduktion des Silbernitrates durch die Gelatine ist dies der gegebene Arbeitsvorgang, bei Ammoniakgegenwart wohl der einzig mögliche.

In einer Vorschrift von Eder und Pizzighelli[5]) für Chlorsilbergelatine findet man nun den umgekehrten Modus, d. h. man soll hier die Chlorsalzgelatine in die Silbersalzgelatine gießen. Wie ich wiederholt beobachtete, ist dieses von der normalen Arbeitsweise abweichende Verfahren gerade bei der erwähnten Vorschrift tatsächlich von Vorteil. Ändert man nämlich unter sonstiger Beibehaltung der Rezeptur von Eder und Pizzighelli die Reihenfolge in der Mischung, so scheiden sich oft in nicht unerheblicher Menge flockige Chlorsilberpartikelchen aus, die sich meist auch bei weiterem Erwärmen und Schütteln der Emulsion nicht mehr zerteilen lassen

und die sich im Entwickler schwärzen, also einen punktförmig verteilten Schleier bilden. Derartige Partikelchen von nicht „ordnungsgemäß" emulgiertem Chlorsilber sind oft so grob, daß man sie schon makroskopisch sehen und daher auch durch einfaches Filtrieren durch Papier beseitigen kann. Ich beschrieb diese Beobachtung in einer älteren Arbeit: „Über die Rolle der Gelatine in den photographischen Schichten"[6]), in der auch die interessanten Arbeiten von Sheppard und Mees[7]) in dieser Richtung besprochen wurden. Die geschilderte Erscheinung erwähnte übrigens auch A. Cobenzl.[8])

Die Reihenfolge in der Mischung der Komponenten ist also offenbar bei der Chlorsilbergelatine nicht gleichgültig und es erschien mir von Interesse, wie sich andere Emulsionen z. B.: Chlorbromsilbergelatine in dieser Beziehung verhalten würden. Ich benutzte folgende Vorschrift: Zu einer 50^0 warmen Lösung von 30 g Gelatine in 220 ccm Wasser wurde zuerst 10 g Silbernitrat, gelöst in 60 ccm Wasser und alsdann eine Lösung von 2,2 g KBr und 4,7 g NaCl in 65 ccm Wasser (beide Lösungen von Zimmertemperatur) in einem Gusse zugegeben (Emulsion A). Andererseits wurde die analoge Emulsion hergestellt, indem zuerst die Haloidsalzlösung und dann das Silbersalz zugegeben wurde (Emulsion B). Es trat beim Mischen beider Emulsionen vorübergehend eine leichte Koagulation der ganzen Masse ein, die sich aber nach ganz kurzem Schütteln wieder ganz homogen verteilte. Beide Emulsionen wurden sodann in ein Wasserbad von 60^0 gestellt. Die erste Prüfung der Emulsionen erfolgte nach einstündiger Digestion. Beide arbeiteten glasklar, auch bei der Entwicklung im Metolhydrochinon, B war aber um 20^0 Eder-Hecht empfindlicher als A. Wurde die Digestion noch weitere $1\,{}^1/_2$ bis 2 Stunden fortgesetzt, so blieb A unverändert glasklar, während B tiefschwarz verschleierte. Dieses eigenartige Verhalten wurde zunächst in mehreren Fällen unter Beibehaltung des angegebenen Rezeptes bestätigt.

Nimmt man an — was ja nur bedingt richtig ist[9]) —, daß bei der Umsetzung von Brom- und Chlorsalz in gemeinsamer Lösung mit Silbersalzlösung zuerst das ganze Bromsalz in Reaktion tritt, so bestehen die angegebenen Emulsionen aus rund ${}^2/_3$ Chlorsilber und ${}^1/_3$ Bromsilber. Sie enthalten aber einen sehr großen Überschuß von NaCl. Es wurden daher auch A- und B-Emulsionen wie oben hergestellt, ohne daß ein erheblicher Überschuß an NaCl zu-

gegen war. Doch änderte dies nichts wesentliches an dem auffallenden Verhalten, daß B viel höher empfindlich wurde als A und bei langer Digestion in der Wärme vollständig verschleierte, während A ganz klar blieb. Auch Lippmannemulsionen aus reinem Bromsilber zeigten einen ganz analogen Unterschied in der Empfindlichkeit je nach der Mischungsart, d. h., wenn die Bromsalzgelatine in die Silbersalzgelatine gegossen wurde, so wurde eine beträchtlich geringere Empfindlichkeit erzielt als mit der normalen Mischungsart.

Reine Chlorsilbergelatine zeigte ganz ähnliche Verhältnisse. Ich benutzte folgende Vorschrift: Zu einer 50° warmen Lösung von 30 g Gelatine in 300 ccm Wasser wurden stets in einem Gusse 10 g Silbernitrat gelöst in 100 ccm Wasser und 5 g NaCl, gelöst in 65 ccm Wasser zugegeben; in dem einen Falle (A) zuerst das Silbersalz, im anderen (B) zuerst das Chlorid. Die Emulgierung erfolgte in beiden Fällen ohne Ausscheidungen von Flocken und ohne Koagulation. Nach $1\,{}^1/_2$ stündiger Reifung bei 60° zeigte B 16 bis 18° mehr als A bei völliger Klarheit beider, auch bei Entwicklung in Metolhydrochinon. Nach einer weiteren Stunde war B total verschleiert, während A immer noch unverändert klar war.

Unterschiede in der Korngröße konnten bei keinem der oben geschilderten Emulsionspaare mit Sicherheit festgestellt werden. Die latenten Unterschiede können also wohl nur auf der inneren Struktur der Halogensilberteilchen beruhen, die sich im Moment der Emulgierung ausbildet und deren Folgen für die Bildbildung nicht durch die weitere Reifung verwischt werden, nicht einmal in dem zuerst beschriebenen Falle, in dem ein so großer Überschuß von NaCl zugegen war.

Zur Erklärung dieses Verhaltens muß man wohl annehmen, daß das Halogensilber in dem kurzen Augenblicke seiner Entstehung schon sehr stark von intragranulären Reifungsvorgängen beeinflußt wird. Bei den B-Emulsionen entsteht jedes Brom- bzw. Chlorsilberteilchen sofort in einem Überschuß von Haloidsalz, während bei den A-Emulsionen zu Anfang ein Silberüberschuß vorhanden ist. Nun erfolgt eine Kornvergrößerung des kolloiden Bromsilbers am raschesten bei Überschuß von Bromsalz, sie findet zwar langsam auch ohne diesen statt, wird aber durch einen Überschuß von Silbernitrat verhindert.[10]) Sehr charakteristisch tritt diese Abhängigkeit der Halogensilberbildung von einem Überschuß der Komponenten bei einer Versuchsanordnung hervor, die ich zum

Nachweis von Chloridspuren in der Gelatine angab.[11]) Diese offenbar im Moment der Emulgierung vorhandene Verschiedenheit in der Bromsilberbildung hat nun wahrscheinlich zur Folge, daß in den B-Emulsionen die „Primärteilchen" nach der Nomenklatur von W. Mecklenburg[12]) mehr miteinander verschweißt sind und wohl auch weniger Gelatine einschließen, als in den A-Schichten. Die Primärteilchen wirken hier also ganz ähnlich wie größere „Sekundärteilchen", die eigentlichen mikroskopisch erkennbaren „Körner", deren Lichtempfindlichkeit und Neigung zur Schleierbildung ceteris paribus ja auch mit der Größe zunimmt. Es möge in dieser Beziehung noch eine bemerkenswerte Äußerung von C. E. Kenneth Mees[13]) über den „qualitativen Unterschied" zwischen wenig und hochempfindlichen Emulsionen zitiert werden.

Mees sagt: „Der Unterschied mag darin bestehen, daß in den wenig empfindlichen Schichten die Körner aus einem Netzwerk von Kristallen bestehen, das Gelatine enthält, während in den hochempfindlichen die Gelatine reinlicher (distinctly) von den Kristallen getrennt ist, so daß in den wenig empfindlichen Schichten jeder Kristall, der einen Teil des Kornes bildet, durch Lichtwirkung entwickelbar gemacht werden muß, während das große Korn der hochempfindlichen Emulsion nur einen Punkt beansprucht, von dem aus es durchgreifend entwickelt werden kann . . ."

Aus den oben mitgeteilten Versuchen über den Einfluß der Mischungsart der Chlorbromsilberemulsion ging hervor, daß auch selbst bei einem großen Überschuß an NaCl der ursprünglich vorhandene Unterschied nicht etwa im weiteren Verlaufe der Reifung verdeckt wird. Ähnliches zeigte sich auch noch besonders deutlich bei einem analogen Versuche mit reiner Bromsilberemulsion, bei der mit einem dem NaCl in dem erst erwähnten Versuche äquivalenten Überschuß an KBr gearbeitet wurde. Infolge der viel größeren Löslichkeit des AgBr in KBr-Lösung erfolgte hier in 4 bis 5 Stunden bei 65° langsam eine Reifung zu gut ausgeprägten Kristallen von der Größe des Kornes hochempfindlicher Trockenplatten des Handels. Die Kristalle von B waren keineswegs größer als die von A, die Empfindlichkeit von B war aber bedeutend höher, wenn auch in bezug auf den Schwellenwert nur um kaum mehr als 20°, aber die Gesamtdeckung des Bildes von B übertrat die von A um ein mehrfaches. An sich waren diese Platten noch recht wenig empfindlich, weil natürlich der große KBr-Überschuß bei der Reifung in neutraler Lösung die reduzierende Wirkung der

Gelatine, also die Reduktionskeimbildung in derselben Weise hindert wie er die Entwicklung in einem schwachen Reduktionsmittel verzögert. Es ist aber besonders bemerkenswert, daß auch die Ausbildung zu großen Kristallen nicht bewirkte, daß der ursprünglich durch die Art der Mischung gegebene Unterschied sich ausglich.

Es sei noch kurz auf die Möglichkeit hingewiesen, daß man an einen Zusammenhang der geschilderten Unterschiede mit der von K. Fajans und W. Frankenburger[14]) genauer studierten Abhängigkeit der (direkten) Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers von der adsorbierten Ionenart denken könnte. Man könnte vielleicht annehmen, daß die einmal im Innern des Kornes eingeschlossenen Primärteilchen durch den weiteren Zusatz der einen Ionenart nachträglich nicht mehr umgeladen werden könnten. Indessen haben wir bei den Versuchen der genannten Forscher ja gerade die umgekehrten Verhältnisse in den Folgen der Ladung für die Lichtempfindlichkeit: das Bromsilber, das mit Ag-Ionen an seiner Oberfläche bedeckt ist, zeigt die größere Lichtempfindlichkeit. Der von mir angedeutete Erklärungsversuch durch intragranuläre Reifungsvorgänge scheint mir daher berechtigter.

In meiner ersten Mitteilung über den Reifungsprozeß[15]) wurde eine Nebenerscheinung erwähnt, die bei der Behandlung von verschieden lange digerierten Teilen ein und derselben Bromsilberemulsion mit Chromsäuremischung auftrat. Es hatte sich in zahlreichen Fällen, die sich später noch mehrten, gezeigt, daß ein länger digerierter viel höher empfindlicher Teil (B) durch diese Behandlung erheblich mehr an Empfindlichkeit einbüßte als die Ausgangsemulsion A. Ich deutete schon kurz an, daß es sich hier um einen Fall der anomalen Adsorption handeln könnte, eine Auffassung, die sich mir bei den weiteren Versuchen und Erwägungen bis zur Überzeugung aufdrängte.

Anschließend an die grundlegenden Untersuchungen von W. Biltz und H. Steiner[16]) über ähnliche Erscheinungen bei Farbstoffen und Bakterien, die von den genannten Forschern als anomale Adsorption bezeichnet worden waren, hatte ich in einer Arbeit: „Über anomale Adsorption und die Farbe bei den Photohaloiden"[17]) festgestellt, daß auch bei der Adsorption des Silbers im Bromsilber eine ähnliche „anomale Adsorption" in recht prägnanter Weise in die Erscheinung tritt. Sie äußert sich hier in der Art, daß nur eine bestimmte kleine Menge von kolloidem Silber vom Bromsilber so fest adsorbiert wird, daß es gegen Oxydations-

mittel widerstandsfähig ist. Geht diese Menge über ein bestimmtes von der Struktur des Bromsilbers abhängiges geringes Maß hinaus, so wird nicht nur nicht mehr Silber adsorbiert, sondern es tritt sogar das umgekehrte ein: die koagulierten stark silberhaltigen Gemische der Sole von Bromsilber und Silber bilden bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht mehr das intensiv rote bis violette Photobromid, sondern es tritt unter Umständen sogar völlige Entfärbung ein.

Ich erklärte a. a. O. diese Erscheinung so, daß die in den Zwischenräumen des Bromsilbergels eingeschlossenen Silberteilchen, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, gegen die Zusammenschrumpfung des Bromsilbers wirken und dadurch den Widerstand des Photobromides gegen chemische Angriffe vermindern.

Auch die bekannte und unlängst wieder von mir besprochene Tatsache,[18]) daß die Verringerung der Lichtempfindlichkeit einer Bromsilberplatte durch Oxydationsmittel einen beträchtlich größeren Betrag annimmt, wenn die Platte schon vorher ziemlich stark belichtet war, also bereits Silber enthielt, gehört wohl in das Gebiet der anomalen Adsorption. Ferner dürfte die praktisch benutzte Gradationsänderung bei Entwicklungspapieren durch ein Bichromatvorbad vor der Hervorrufung, der sogenannte Sterry-Effekt[19]) ähnlich zu deuten sein.

Jedenfalls scheinen mir die bekannten Fälle der anomalen Adsorption ein Licht auf das abnorme Verhalten der oben als B-Emulsion bezeichneten Schichten zu werfen. Vielleicht wird man gegen eine derartige Erklärung der Tatsache, daß die weiter gereifte B-Emulsion mehr Silber bei der Behandlung mit Chromsäure verliert als die A-Platte, geltend machen, daß es sich doch in diesem Falle nur um ganz minimale Spuren von Silber handeln könne, die doch noch nicht in das Gebiet einer anomalen Adsorption wie bei den synthetischen Photobromiden fallen könnten. Darauf könnte man aber erwidern, daß es, wie in allen ähnlichen Fällen, hier nicht so sehr auf bestimmte prozentuale Gewichtsmengen wie auf die ganz spezifische Art der Adsorption des Silbers an der Oberfläche eines Bromsilberkristalles ankommt. Schon die starke Verschiedenheit im Verhalten der vorher bereits ausgeflockten Bromsilbergele gegen kolloides Silber einerseits, der durch gemeinsame Koagulation der Sole der beiden Komponenten entstehenden andererseits in meiner zitierten Untersuchung zeigte, daß es bei der anomalen Adsorption vor allem auf die Strukturverhältnisse des

adsorbierenden Mediums ankommt. Bei der oberflächlichen Reduktion der Bromsilberkristalle einer gereiften Emulsion durch die Gelatine findet das Silber natürlich bei weitem nicht in dem Maße die Möglichkeit einer gegen Oxydationsmittel schützenden Photohaloidbildung. Es scheint mir wohl vorstellbar, daß schon bei den geringen Mengen von Silber, die während der weiter getriebenen Reifung der B-Emulsion sich bilden, derjenige Punkt eintritt, bei dem das silberlösende Agens gerade wegen der etwas größeren Silbermenge mehr Silber herauslösen kann als aus der A-Schicht.

Literatur.

1) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 13ff.

2) Diese Zeitschr. **23**. 111. 1924.

3) S. auch W. Reinders, Kolloid-Zeitschr. **9**. 12. 1911; W. Reinders u. C. J. van Nieuwenburg, Kolloid-Zeitschr. **10**. 36. 1912; Z. phys. Chem. **77**. 6. 677. 1917.

4) Diese Zeitschr. **23**. 111. 1924.

5) Eders Handb., Bd. III, Halle 1903, S. 727.

6) Phot. Korr. 1912, S. 220.

7) S. E. Sheppard und C. E. Kenneth Mees, Investigations on the Theory of the Photogr. Process, London 1907; S. 206; Diese Zeitschr. **7**. 18.

8) Phot. Rundschau 1914, S. 173.

9) Diese Zeitschr. **23**. 113. 1924.

10) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 90.

11) Kolloid-Zeitschr. **5**. 249. 1909.

12) Z. anorg. Chem. **74**. 207—280. 1912.

13) Abr. Scientif. Publ. Research Labor. Eastman Kodak Co, Rochester N. Y. 1913/14, S. 75.

14) K. Fajans, Zeitschr. f. Elektrochem. 1912, Nr. 23/24; W. Frankenburger, Zeitschr. phys. Chem., Bd. CV, S. 273—328.

15) Diese Zeitschr. **23**. 87. 1924.

16) Kolloid-Zeitschr. **17**. 113. 1910.

17) Kolloid-Zeitschr. **8**. 97. 1911.

18) Phot. Industrie 1924, Nr. 34.

19) Lüppo-Cramer, Phot. Industrie 1915, S. 428, daselbst frühere Literatur.

Eingegangen am 16. Dezember 1924.

Entwickelbare Druckeinwirkungen auf die photographische Emulsion.

Aus dem Wissenschaftlich-photochemischen Laboratorium der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation.

Von

Peter Wulff.

Mit 7 Abbildungen auf 3 Tafeln.

Eine kürzlich in der Photographischen Industrie veröffentlichte Beobachtung von R. E. Liesegang[1]), daß Druckwirkungen auf die photographische Emulsion von Bromsilberpapieren, je nachdem, ob sie vor oder nach der Belichtung erfolgten, sich dunkel oder hell abheben, ist auch an Gelatineemulsionen auf Glas oder Film sehr gut zu beobachten.

Man streicht in der Dunkelkammer unter leichtem Druck über die Emulsion einer photographischen Platte oder eines Films (z. B. Kine-Positiv-Emulsion) mit einem nicht zu spitzen Gegenstand. Dazu eignet sich ein längerer Nagel oder ein angespitztes Hölzchen. Dabei darf man nicht so stark kratzen, daß die Emulsionsoberfläche sichtbar verletzt wird, aber immerhin so, daß außer dem reinen Druck auch noch eine leichte Scherung auf die Oberfläche ausgeübt wird. Der mit einer solchen Schramme versehene Filmstreifen wird außerdem im Eder-Hecht-Graukeil so belichtet, daß die Schramme alle Felder von oben nach unten durchschneidet. Es ist nun ein wesentlicher Unterschied, ob die Belichtung vor oder nach der Schrammung stattfand. Erfolgte erst die Belichtung und dann die Schrammung, so entwickelt sich ein schwarzer Strich, erfolgte umgekehrt die Belichtung nachher, so ist der Strich in den Feldern, die wenig Licht erhielten — das sind die Weißen und die helleren Mitteltöne —, auch schwarz; dann verliert er sich in den Mitteltönen zunächst, um sich neben der dunkel entwickelten Umgebung hell abzuheben; in den tiefen Schwärzen geht der helle Strich häufig wieder verloren. Fig. 1 zeigt einen so behandelten Filmstreifen. In den Feldern 60—100 herrscht der schwarze Strich vor, zwischen 30 und 50 wird die Umkehrung in hell sichtbar. Unterhalb Feld 20 ist kaum noch etwas zu sehen.

Diese interessante Erscheinung, die genau der Beschreibung von Liesegang entspricht, ist nun kein Solarisationseffekt, sondern

eine Summierung zweier ganz verschiedener Vorgänge. Führt man nämlich die Druckeinwirkung ohne direkte Berührung aus, etwa indem man ein Celluloidblatt über die Emulsion legt und dann mit der Metallspitze darüberstreicht, so daß durch das Celluloid wohl der Druck wirkt, aber die Scherung abgefangen wird, so entwickelt diese Einwirkung, wenn sie nach der Belichtung ausgeführt wurde, überhaupt nicht, dagegen, wenn sie vorher ausgeführt wurde, nur als heller Strich in den Mitteltönen und Schwärzen (Fig. 2), gleich als wenn die Emulsion auf der Drucklinie unempfindlicher geworden, also desensibilisiert wäre.

Wenn man endlich zuerst belichtet und dann wieder scherenden Druck ausübt — also ohne ein schützendes Blatt über der Emulsion —, und danach keine weitere Belichtung wirken läßt, so erhält man nur einen dunkel entwickelnden Strich auf hellem Grunde. Fig. 3 zeigt das entsprechende Bild. Hier ist also vor der Schrammung die Belichtung hinter dem Eder-Hecht-Keil ausgeführt worden.

Es summieren sich, um auf den durch die Fig. 1 dargestellten Fall zurückzugehen, beim Betrachten einmal der allein durch die Scherung erzeugte schwarze Strich (Fig. 3) und zweitens eine durch Druck erzeugte helle Linie (Fig. 2), die beim Entwickeln dadurch hervortritt, daß schon vor der Belichtung der Druck die Emulsion für die späteren Lichteinwirkungen desensibilisiert hatte. Die Aufhellung durch den Desensibilisierungseffekt ist so kräftig, daß sie die verhältnismäßig geringe Deckung des schwarzen Striches weitaus überkompensiert.

Das eigentümliche Bild der im hellen Teil schwarz anfangenden und im dunklen Teil hell endigenden Linie kommt also lediglich durch Kontrastwirkung gegen die Umgebung zustande. In ihrer absoluten Schwärzung nimmt auch diese Linie nach den Feldern starker Belichtung hin zu. Sie hat in den Weißen eine größere Deckung, weil hier mangels Belichtung der Desensibilisierungseffekt nicht wahrnehmbar wird; in den Mitteltönen bedingen der schwarze Strich und die helle Linie vereint eine Deckung, die gerade der Umgebung gleichkommt. Dann wird die Deckung der Umgebung so stark, daß der Desensibilisierungseffekt auf der geschrammten Linie überwiegt. Zuletzt verliert er infolge sehr starker Belichtung seine Deutlichkeit.

Daß es sich hier tatsächlich um zwei topographisch übereinanderliegende Effekte handelt, beweisen die Mikrophotogramme

(Fig. 4—5) von Mikrotomschnitten, die senkrecht zur entwickelten Emulsion und senkrecht zum Strich gelegt wurden. Man muß, um sich auf der Abbildung zurechtzufinden, das berücksichtigen, daß der schwarze Strich, der ja nur eine Breite von wenigen Zehntel Millimetern hat, in der Vergrößerung einige Zentimeter Breitenausdehnung besitzt. Seine Breitenausdehnung ist daher auf den Bildern durch Pfeile markiert. Es wurden die entwickelten Kinefilmstreifen für diese Untersuchungen benutzt, weil sich hier Unterlage und photographische Schicht gut schneiden lassen. Die Emulsionsschicht wurde unter dem Mikroskop zur Aufquellung gebracht, um die einzelnen Körner gut zu zeigen. Unter ihr liegt stets auf den Abbildungen mehr oder weniger deutlich erkennbar die Celluloidunterlage, die mit *C* bezeichnet ist.

Der schwarze Strich liegt nun in Übereinstimmung mit den von Liesegang am Bromsilberpapier gemachten Beobachtungen an der äußersten Oberfläche der entwickelten Emulsionsschicht und wird von einer dichten Häufung von Silberkörnern erzeugt; der helle Strich dagegen ist ein Tiefeneffekt, der sich durch die ganze entwickelte Schicht verteilt und seinen Ursprung einer gegenüber der Umgebung weniger dichten Packung entwickelter Silberkörner verdankt.

Noch klarer wird dies, wenn man den alten Kunstgriff anwendet und die Emulsion durch die Celluloidunterlage hindurch von hinten belichtet. In der Fig. 6 liegt ein Mikrophotogramm dieses Versuches vor. Die vom Licht entwickelbar gemachten Körner liegen unten an der Unterlage *C*. Der durch Scherung entwickelbar gemachte Strich liegt wieder an der Oberfläche der Emulsionsschicht. Unter ihn und um ihn legt sich eine Zone verminderter Silberreduktion. Das ist die Wirkung des Druckes, der Desensibilisierungseffekt.

Die Aufklärung, daß hier zwei Effekte sich überdecken, gibt aber noch keine Erklärung der einzelnen Vorgänge. Ein schwarz entwickelter Eindruck wurde nur beobachtet, wenn die Oberfläche der Emulsion eine Scherung erfuhr. Die Eigenschaft der Körner, dadurch entwickelbar zu werden, dürfte meist auf eine mechanische Störung zurückzuführen sein[2]), die die Halogensilberkörner freilegt und dadurch der schützenden Gelatinebedeckung beraubt. Andererseits war auch in einigen Fällen, zumal wenn mit einer Emulsion auf Celluloidunterlage gearbeitet wurde, eine elektrische Wirkung nachzuweisen. Der schwarze Strich wurde bei entsprechender Ver-

suchsanordnung durch Metalle deutlich stärker erzeugt als durch Nichtleiter. Unter dem Mikroskop, in der Aufsicht betrachtet, zeigt er blitzartige Verästelungen (Fig. 7).

Wesentlich schwieriger dürfte es sein, für die Desensibilisierung durch Druck eine Erklärung zu finden. Es ist dies Verhalten eins mehr von den noch ungeklärten Eigenschaften des Bromsilberkorns in der Gelatineemulsion. Auf die Parallele, daß auch phosphoreszenzfähige Körper durch Druck ihre Leuchtkraft weitgehend verlieren, wie Lenard gefunden hat, sei hier nur hingewiesen.

Nach den mitgeteilten Versuchen liegt also kein besonderes Gesetz der Reihenfolge vor, wie Liesegang (l. c.) annimmt, weil sich zwei Effekte überlagern. Es dürfte mithin auch die Erklärung, die Lüppo-Cramer für die Umkehrungserscheinung durch Licht, bei vorausgehendem „scherenden Druck" gab[3]), indem er sie als verwandt mit Umkehrungserscheinungen bei vorausgehender blitzartiger, ultravioletter oder Röntgenbelichtung dem Claydeneffekt gleichstellte, und auch alle früheren ähnlichen Erklärungen auf Grund der obigen Versuche einer Nachprüfung zu unterziehen sein. Die einen Vorgänge, die die Emulsion entwickelbar machen und die anderen, die sie desensibilisieren, greifen gar nicht an ein und demselben Bromsilberkorn an, während allen bisher zitierten Erklärungsversuchen als stillschweigende Voraussetzung zugrunde lag, daß Umkehrerscheinungen durch Druck am selben Bromsilberkorn ihren Ursprung nehmen.

Es handelt sich hier, um den Kern noch einmal hervorzuheben, um die Vereinigung eines Oberflächeneffektes, der durch Scherung erzeugt wird und die Entwicklungsfähigkeit des Halogensilberkorns begünstigt, mit einem Tiefeneffekt, der durch den Druck erzeugt wird und sich im Sinne einer Desensibilisierung der Halogensilberkörner bemerkbar macht.

Anmerkungen.

1) Phot. Ind. 1924, H. 39, S. 832.

2) In diesem Sinne ist vielleicht auch die Entwickelbarkeit solcher Eindrücke mit Ammoniakdämpfen zu deuten, die Lüppo-Cramer beschrieb. Phot. Korr. 1913. S. 135.

3) Das latente Bild, Halle 1911, Seite 56.

Eingegangen am 4. Dezember 1924.

Über die Brauchbarkeit der Seemannschen Schneidenmethode zu Messungen von Röntgennormalen.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Von

A. P. Weber.

Mit 11 Figuren im Text und auf Tafeln.

Vorbemerkung.

Je mehr die Zahl der Messungen von Wellenlängen im Gebiete der Röntgenstrahlen steigt, in um so höherem Maße macht sich die Uneinheitlichkeit der benutzten Normalen bemerkbar. Je nach den zufälligen Arbeitsbedingungen beziehen die Autoren ihre Messungen auf Cu $K\alpha$, oder auch auf analoge Linien von Fe, Mo, W und anderen Elementen. Auch das neueste Standardwerk von Siegbahn ändert an dieser Sachlage nichts, indem zwar für Cu $K\alpha_1$ und Fe $K\alpha_1$ nur je ein Wert angegeben wird, für andere Linien indes wohl mit Absicht mehrere Werte angeführt werden, wobei die Frage offen bleibt, wie sich die Wellenlängen dieser Linien zu der Normale Cu $K\alpha_1$ verhalten.

Diese viel benutzte und als Normale erster Ordnung sehr geeignete Cu-Linie ist von Siegbahn mehrmals absolut gemessen worden, d. h. unter Annahme der Gitterkonstanten von Steinsalz $d = 2814{,}00$ X.E. bzw. der von Kalkspat $d = 3029{,}04$ X.E., beide bei 18° C. Eine absolute Messung der Wellenlänge wie bei der roten Kadmiumlinie, also im direkten Anschluß an das Meter, ist mit den gegenwärtigen Methoden präzisionsmäßig noch nicht durchführbar, zunächst auch von untergeordneter Bedeutung, da die Forderung nach relativer Genauigkeit der anderen Linien, also Normalen 2. Ordnung, zur Cu $K\alpha_1$-Linie bei weitem wichtiger ist.

Die von Siegbahn und Leide gemessenen Wellenlängen der Cu $K\alpha_1$-Linie sind

Wellenlänge	Kristall	
1537,36 X.E.	NaCl u. $CaCO_3$	Ann. d. Phys. **59**. 56—72. 1919.
1537,44	$CaCO_3$	Zs. f. Phys. **9**. 68—80. 1922.
1537,302	$CaCO_3$	Zs. f. Phys. **10**. 159—168. 1922.

Da Kalkspat für Präzisionsmessungen wegen der schärferen Linien vorzuziehen ist, scheidet der erste Wert aus. Der Wert von



Leide 1537,44 ist nach der Seemannschen Lochkamerametheode, der letzte Wert 1537,302 von Siegbahn mit dem neuesten, verbesserten Spektrographen nach der Braggschen Methode erhalten worden. Obgleich gewisse Gründe vorhanden sind, den Wert von Leide als den richtigeren zu bezeichnen, ist dennoch die Siegbahnsche Messung 1537,302 als die sorgfältigere anzuerkennen.

Zu derartigen Präzisionsmessungen ist bisher die Seemannsche Schneidenmethode noch nicht benutzt worden. W. Vogel[1]) zeigte, daß sie prinzipiell und zwar auch für Absolutmessungen brauchbar ist. Die Schneidenmethode scheint nach den hier gewonnenen Erfahrungen durchaus geeignet zu sein, zusammen mit den anderen Methoden die Aufstellung eines Normalensystems zu ermöglichen.

Ich hatte schon vor längerer Zeit auf Veranlassung der Herren Konen und Pflüger diese Arbeit unternommen und abgeschlossen. Doch war die Veröffentlichung aus äußeren Gründen unterblieben. Da indes die von mir studierten Fehlerquellen von allgemeinerem Interesse sein dürften und eine Reihe weiterer Messungen unter Anschluß an die Cu $K\alpha_1$-Linie mit dem Werte 1537,302 und die Gitterkonstante für Kalkspat $d = 3029{,}04$ X.E. bei 18^0 C teils bereits veröffentlicht[1]), teils in Vorbereitung begriffen sind, so lege ich hiermit einen Bericht vor, der die Beurteilung der Grundlagen des Meßverfahrens gestattet.

Versuchsanordnung.

Der benutzte Schneidenspektrograph, von dem Fig. 1 ein Gesamtbild gibt, zeigt gewisse Neuerungen, die ihn zu Präzisionsmessungen geeignet machen und zum Teil schon früher an anderer Stelle[2]) mitgeteilt sind. Es handelt sich hauptsächlich um die Drehung des Kristalls um eine horizontale Achse vor der Schneide zwecks Eliminierung der Justierfehler des Kristalls. Auf verschiedene konstruktive Einzelheiten des Spektrographen soll hier näher eingegangen werden. Die wesentlichen Bestandteile sind die Schneidenvorrichtung nebst Kristallhalter, der Plattenhalter und das Justierfernrohr, von denen nur der Plattenhalter an das Untergestell unveränderlich festgeschraubt ist, die beiden anderen Teile justierbar befestigt sind. Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist die Schneidenvorrichtung auf einer durch drei Stellschrauben justierbaren runden Platte angebracht. In dem sichtbaren, viereckigen Messingklotze gleitet ein runder Messingstab als Träger der auswechselbaren

Spektrographenschneide. Dieser Schneidenträger kann mittels einer Mikrometerschraube in seiner Längsrichtung verschoben und damit der Abstand der Schneide vom Kristall meßbar einreguliert werden; andererseits läßt er sich durch eine Schraube um seine Längsachse drehen, um die Schneide parallel zur Ebene der photographischen Platte stellen zu können. Die Schneide besteht aus Gold, hat einen Keilwinkel von etwa 90° und eine wirksame Länge von nur 1,6 mm. Für die Qualität der Spektrallinien ist wesentlich, daß

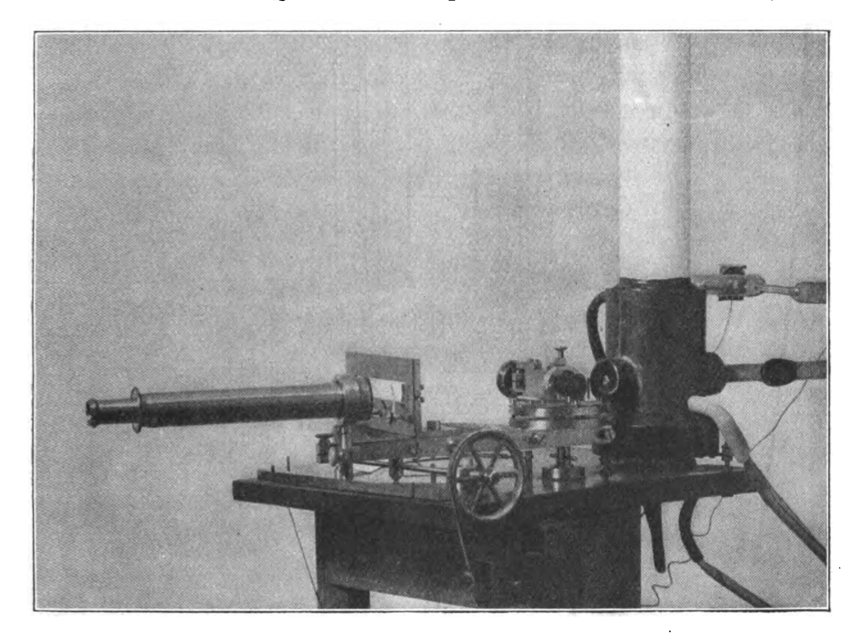


Fig. 1.

die Schneidenkante messerscharf und gradlinig angeschliffen ist und möglichst genau durch die Drehachse des runden, abnehmbaren Kristallhalters geht, so daß bei dessen Drehung um 180° stets die gleiche Kristallstelle vor der Schneide liegt. Der Kristallhalter hat im allgemeinen die Form der Fig. 2 der früheren Veröffentlichung.[3]) Das an ihm angebrachte genaue Planparallelglas dient in Verbindung mit dem links sichtbaren Fernrohr zur Justierung des Spektrographen, nämlich der Parallelstellung der Drehachse des Kristallhalters zur Ebene der photographischen Platte. Die photographische Platte liegt mit ihrer Schichtseite gegen drei Stellschrauben des Plattenhalter an, eine Verschiebung während der Aufnahme wird durch eine Messingleiste, auf die sie mit ihrer

unteren Kante aufruht und zwei Befestigungsfedern verhindert. Um im Nullpunkt eine Meßmarke auf der Platte zu erhalten, befindet sich dicht vor der Platte wo der Durchstoßungsfleck der Röntgenstrahlen liegt, eine scharfe Metallkante, die später durch einen nach Siegbahn[4]) hergestellten Metallspalt von etwa $^1/_{50}$ mm Breite ersetzt wurde. Auf die übrigen Teile des Spektrographen einzugehen, erübrigt sich, da sie nichts wesentlich Neues aufweisen.

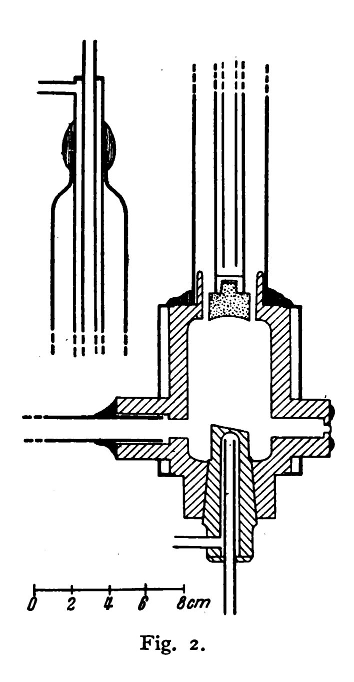


Fig. 2.

Die Röntgenröhre.

Zur Aufnahme einer größeren Anzahl von Röntgenspektrogrammen benötigt man unbedingt durchaus betriebssichere Metallröntgenröhren. Die für meine Aufnahmen benutzte Röhre zeigt Fig. 2 im Längsschnitt. Der Metallmantel der Röhre, die inzwischen hinsichtlich ihrer Form veraltet, ist samt seinen Ansätzen in einem Stück gegossen. Um einen schädlichen Durchtritt der Strahlen durch die Röhrenwandung wirksam zu verhindern, wurde der Legierung Blei zugesetzt im Verhältnis aus 7 % Pb, 7 % Sn, 6 % Zn und 80 % Cu. Diese Legierung ist außerordentlich dicht und leicht zu bearbeiten, sie hat sich bei einer Reihe später konstruierter Metallröhren auch weiterhin sehr bewährt. Um die Röhre ist ein Kühlmantel aus Messingblech gelötet. Die eingeschliffene, wasser-

gekühlte Antikathode besteht aus Rotguß und ist unter einem Winkel von 15^0 abgeschrägt. Neben größerer Lichtstärke wird hierdurch die Seemannsche Forderung[5]) nach einem astigmatischen Strahlenbündel zwecks Erzielung schärfster und möglichst wenig gekrümmter Spektrallinien verwirklicht. Aus der Länge der Spektrallinien und der Schneidenlänge läßt sich die wirksame Höhe des Brennflecks berechnen. Für die gemessene Linienlänge von 3,92 mm berechnet sich diese Brennfleckhöhe zu 0,6 mm. Unter der Annahme eines astigmatischen Strahlenverlaufs folgt aus den von Seemann angegebenen Gleichungen bei einem Abstand: Brennfleck — photographische Platte von 215 mm ein Krümmungsradius der Linien (Cu $K\alpha$-Linie) von 860 mm. Hiernach beträgt die Verschiebung der Linie in 0,5 mm Entfernung beiderseits der Mittellinie der Platte infolge dieser Krümmung etwa 0,15 μ. Der Einfluß der Linienkrümmung auf Messungen wird also praktisch gleich Null sein.

Die Röhre wurde für die meisten Aufnahmen mit kalter Kathode benutzt. Als Isolator diente in diesem Falle ein Glasrohr, so daß man die Entladungsvorgänge im Inneren der Röhre beobachten konnte. Bei der späteren Einrichtung der Röhre für Glühkathode wurde das Glasrohr durch ein dickes Porzellanrohr ersetzt, wodurch die Belastungsgrenze auf über 50 KV. und 50 MA. je nach dem Antikathodenmaterial erweitert wurde. Röntgenröhre und Spektrograph sind auf derselben Grundplatte befestigt.

Probeaufnahmen.

Vor der Aufnahme der Meßplatten und der Feinjustierung des Spektrographen wurde eine Reihe von Probeaufnahmen teils mit Steinsalz, teils mit Kalkspat als reflektierendem Kristall gemacht, hauptsächlich um sich über die Definition der Linien zu orientieren. Gute Kristalle erhielt ich u. a. von Herrn Dr. Seemann, dem ich außerdem für seine wertvollen Ratschläge an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Wie zu erwarten, gibt Kalkspat bei weitem besser definierte und schärfere Linienabbildung als Steinsalz. Eine vorherige Politur der Spaltfläche des Kristalls ist zwecklos und unvorteilhaft. Während dieser Probeaufnahmen wurde der Spektrograph mehrmals auseinandergenommen um kleinere konstruktive Verbesserungen vorzunehmen. Hierbei wurde öfters der Kristall ausgewechselt und die Schneide neu angeschliffen. Ein Vergleich aller Probe- und Meßaufnahmen miteinander läßt deutlich die cha-

rakteristischen Einzelheiten der Linienstruktur erkennen, so daß die erzielten Resultate kein Zufallsergebnis der zuletzt vorhandenen Aufnahmebedingungen und stets reproduzierbar sind.

Die Justierung des Spektrographen.

Sollen mit dem Spektrographen Präzisionsmessungen ausgeführt werden, so ist eine vorherige Feinjustierung notwendig; diese ist alsdann unter ständiger Kontrolle zu halten. Zunächst wurde die Schneidenkante genau vertikal gestellt, vor allem parallel zur Ebene der photographischen Platte, wobei ein rechtwinkliges Glasprisma gute Dienste leistete. Die überaus wichtige und daher sehr sorgfältig vorzunehmende Parallelstellung der Drehachse des Kristallhalters zur Ebene der photographischen Platte bzw. zu deren Mittellinie wurde wie folgt ausgeführt. An Stelle der Platte wurde ein passender Planparallelglasstreifen in den Plattenhalter eingesetzt, so daß er seitwärts vor das Fernrohrobjektiv hervorragte. Mittels eines Abbeschen Okulars wurde die Sehlinie des Fernrohrs senkrecht zu diesem Plattenstreifen ausgerichtet. Darauf wurde das Planglas am Kristallhalter so eingestellt, daß das an ihm gespiegelte Fadenkreuzbild nach einer 180°-Drehung des Kristallhalters keine seitliche Lagenänderung zum festen Fadenkreuz zeigte. Das Planglas ist also hierdurch parallel zur Drehachse des Kristallhalters eingestellt. Die Schneidenvorrichtung wurde dann durch passend angebrachte Stellschrauben so weit verdreht, bis daß diese Drehachse senkrecht zur Sehlinie des Fernrohrs stand. Demnach ist die Kristalldrehachse parallel zur Plattenebene gerichtet, wobei eine Genauigkeit von mindestens 4″ sicher erreicht wurde. Bemerkt sei, daß eine derartige Feinjustierung nur mit einwandfreien Planparallelgläsern und nicht mit gewöhnlichem Spiegelglas ausgeführt werden darf, da letzteres stets keilförmig ist und große Meßfehler verursacht. Die während der Aufnahmen unter Kontrolle gehaltene Justierung des Spektrographen ließ keine Veränderungen erkennen, obwohl Verdrehungen von 1—2″ im Fernrohr sicher zu erkennen gewesen wären, ein gutes Zeichen für die Stabilität des Apparates.

Hilfsmittel und Aufnahmen.

Zum Auspumpen der Röntgenröhre wurde eine Molekularpumpe verwandt. Der ständige Betrieb der als Vorpumpe benutzten Kapselpumpe wurde durch Einschalten eines Vorvakuum-

raumes vermieden. Um die Übertragung der Vibrationen der laufenden Molekularpumpe auf den Spektrographen wirksam zu verhindern, waren in die Rohrleitung zur Röntgenröhre kurze Gummiverbindungen eingesetzt. Ferner befand sich in dieser Leitung ein Glashahn zum Einregulieren und Konstanthalten des Röhrenvakuums. Als Stromquelle stand anfangs nur eine 150 Volt-Batterie zur Verfügung, durch die ein 25 cm-Induktor mit Wehneltunterbrecher betrieben wurde. Bei später wiederholten Aufnahmen des Silberspektrums im Aachener Institut wurde ein 50 cm-AEG-Induktor mit 50 periodigem Wechselstrom gespeist und hiermit die Glühkathodenröhre betrieben. Es zeigte sich, daß nur diese letzte Anordnung zu wirklichem Dauerbetrieb geeignet ist ohne eine allzu große Erwärmung des Eisenkerns des Induktors hervorzurufen. Die Stromstärke betrug bei dem 25 cm-Induktor 12—15 Amp., bei dem AEG-Induktor nur 8—10 Amp. Bei beiden Betriebsarten der Röhre war die Röhrenspannung äquivalent 6—10 cm Parallelfunkenlänge zwischen Spitze und Platte, der Röhrenstrom 4—5 MA. bei kalter Kathode und 20—25 MA. bei Glühkathode. Zwecks Unterdrückung des Schließungsstroms bei der gashaltigen Röhre wurde eine durch einen Ventilator kräftig auseinandergeblasene dreifache Spitzenplattenfunkenstrecke in die Zuleitung zur Röhre eingeschaltet.

Das Anbringen der Metalle auf die Antikathode erfolgte durch Anlöten, insbesondere bei den Aufnahmen, die zugleich das Cu-Zn-Spektrum enthalten, derart, daß das zu untersuchende Metall nur zur Hälfte in sehr dünner Schicht die Antikathode bedeckte. Als Plattenmaterial wurden Schleußner-Blauetikett-Spiegelglasplatten in Streifen von 3 cm Breite und 6 bzw. 9 cm Länge verwandt. Die erreichte Meßgenauigkeit läßt die Verwendung von gewöhnlichen photographischen Platten nicht zu, da das Glas dieser Platten so große lokale Unebenheiten und Krümmungen aufweist, daß schon bei kleinen Glanzwinkeln große Meßfehler verursacht werden. Um bei der gegebenen Dispersion die nötige Auflösung zu erhalten, wurde der Abstand: Schneidekristall auf $^1/_{40}$ mm eingestellt und später genau ausgemessen zu 0,0255 mm. Die Aufnahmedauer betrug meistens 15 Minuten, bei den Silber- und Sn-Aufnahmen aber infolge der zu niedrigen Röhrenspannung bis zu 3 Stunden. Trotz der hohen Zimmertemperatur konnten die Schwankungen der Aufnahmetemperatur bei den meisten Expositionen innerhalb weniger $^1/_{10}$ Grade gehalten werden. Entwickelt wurden alle Platten 8 Minuten lang in Metolhydrochinonentwickler, dann gehärtet in Alaun-

lösung und fixiert. Nach dem Wässern wurden sie von dem überschüssig anhaftenden Wasser befreit und größtenteils hochkantstehend getrocknet. Zum Zwecke der Eliminierung der Schichtverzerrung der benutzten kleinen Plattenformate wurde vor dem Entwickeln ein von der Firma Ernst Zimmermann besonders angefertigter Präzisionsglasmaßstab mit $^1/_5$ mm Teilung und gleichmäßigen, tiefschwarzen Strichen von $^1/_{70}$ mm Breite in einer besonderen Kassette auf die Platten aufkopiert, wobei durch gewisse Vorrichtungen die stets parallele Lage der Maßstabstriche zu den Spektrallinien sichergestellt war (s. Fig. 3a u. b). Das Kopieren erfolgte mit einer 25 kerzigen 6 Volt-Nitralampe in 6 m Abstand. Es wurde darauf geachtet, daß Platte und Maßstab gleiche Temperatur während des Kopierens hatten.

Ausmessung der Platten.

Da auf die Platten ein Maßstab kopiert war, dessen Teilfehler anderweitig ermittelt werden konnten, so genügte zur Ausmessung der Platten ein Okularschraubenmikrometer anstatt der sonst gebräuchlichen Teilmaschine. Auf dem arretierten Tische eines äußerst stabilen und größeren, modernen Mikroskops von F. Koristka, Mailand wurde ein sorgfältig gearbeitetes Gleitlineal befestigt. Die Gleitflächen dieses Gleitlineals, in das die auszumessende Platte gespannt wird, sind so gradlinig geschliffen, daß eine genaue Parallelverschiebung der Platte gewährleistet ist. Die benutzte Mikroskopoptik bestand aus einem Leitzobjektiv 1 von 40 mm Brennweite und Leitzokularschraubenmikrometer, was eine 26 fache Vergrößerung ergab und als zweckmäßigste erkannt wurde. Zur Eliminierung der persönlichen Gleichung konnte auf das Okular ein Reversionsprisma gesetzt werden, da eine Drehung der Platte selbst um 180° unangebracht war. Das Schraubenmikrometer wurde vorher auf periodische und fortschreitende Schraubenfehler untersucht. Periodische Fehler konnten nach der Besselschen Methode nicht festgestellt werden. Die nach der Methode von Leman-Thiesen ermittelten fortschreitenden Fehler der Mikrometerschraube betragen nur maximal 0,3 Teile eines Intervalls der hundertteiligen Meßtrommel. Das benutzte Leitzsche Schraubenmikrometer erwies sich also als ganz vortrefflich. Auch eine Untersuchung des Gesichtsfeldes auf Distorsion wurde vorgenommen, verlief aber gänzlich negativ. Die Formeln zur Berechnung der Wellenlängen aus den Meßdaten sind aufgestellt für den Fall, daß

die Pointierung der Linien längs der Mittellinie der Platte erfolgt. Diese Mittellinie wird gefunden durch je eine Aufnahme des gleichen Spektrums auf die gleiche Platte, von denen die zweite nach vorangegangener Drehung des Kristallhalters um 180° gemacht wird. Zweckmäßig verschiebt man vor der zweiten Aufnahme die Platte etwas seitlich, wie es die Fig. 3a u. b (s. Tafel) zeigt. Da die Platte im Plattenhalter des Spektrographen mit ihrer unteren Kante auf einer Leiste aufruhte, so war die einmal ermittelte Lage der Mittellinie zu dieser unteren Plattenkante für alle aufgenommenen Platten die gleiche und hierdurch die richtige Einstellung der Platten unter dem Meßmikroskop von selbst gegeben. Jede Spektrallinie wurde im Anschluß an mindestens vier Maßstabstriche, die zu beiden Seiten der Linie lagen, vermessen. Infolge der Verwendung des Reversionsprismas wurde jede Linie bzw. Maßstabstrich von links und rechts kommend in symmetrischer Anordnung zusammen je 8 mal pointiert. Die Pointierung erfolgte bei den Linien auf die scharfbegrenzte langwellige Linienkante, nicht auf die Mitte der Linien, was eigentlich das nächstliegende war, aber aus später zu erörternden Gründen nicht geschah. Bei den Maßstabstrichen erfolgte sie mit dem Doppelfaden des Mikrometers. Der mittlere Fehler einer Kopierstricheinstellung beträgt $\pm 0{,}5\ \mu$. Als mittlerer Fehler einer Einstellung der Cu $K\alpha_1$-Linie ergab sich $\pm 0{,}001$ mm, bei den schwächsten Linien wie Sn $K\alpha_1$, Pb $L\gamma_1$ und Ag $K\alpha_1$ noch nicht $\pm 0{,}002$ mm. Die mittleren Fehler des Mittels der acht Pointierungen sind entsprechend kleiner. Durch das Reversionsprisma wurde eine von der Schwärzung und der Konstellation der Linien abhängige, wenn auch nur kleine persönliche Gleichung festgestellt. Die Gesamtzahl aller Mikrometereinstellungen war größer als 7000.

Auswertung.

Nach der Ausmessung aller Platten wurden die Linienorte durch lineare Interpolation zwischen annähernd symmetrisch zu den Linien liegenden Maßstabstrichen berechnet. Selbstverständlich waren vorher die Teilfehler des Glasmaßstabs für jeden Strich nach einem besonderen, weiter unten beschriebenen Verfahren bestimmt worden. Es ergaben sich also für den Linienort mindestens zwei Werte, deren geringe Differenz ein Maß für die Genauigkeit der Kopierstricheinstellung unter dem Meßmikroskop ist. Der aus dieser Differenz berechnete mittlere Fehler einer Kopierstricheinstellung ergab sich zu 0,0002 mm, ein Betrag, der mit den bei der Eichung

des Maßstabes gefundenen Fehlern übereinstimmt. An diese Linienorte wurde die unbedingt notwendige Temperaturkorrektion für die Ausdehnung der photographischen Platte unter Annahme eines Ausdehnungskoeffizienten des Spiegelglases von 0,000008 angebracht.

Da die Wellenlänge der Cu Kα_1-Linie als Normale bekannt ist, so lassen sich unter gewissen Voraussetzungen aus dieser Wellenlänge, der Gitterkonstante und dem Schneiden-Plattenabstand für jede einzelne Platte, auf die die Cu-Normale mitaufgenommen ist, der so eindeutig bestimmte Nullpunktsabstand dieser Normalen berechnen. Dieser Berechnung liegen zugrunde die Gleichungen

$$\lambda = 2\, d \sin \varphi \qquad \text{und} \qquad \operatorname{tg} \varphi = \frac{D}{R},$$

worin u. a. D der Abstand der Linie vom Nullpunkt und R der Schneiden-Plattenabstand ist. Da die Abstände der unbekannten Linien von der Kupferlinie durch die Plattenmessung festgestellt sind, so sind damit deren Nullpunktsabstände bestimmt, aus denen dann die Wellenlängen berechnet werden können. Der Anschluß an andere Bezugsnormalen erfolgt in analoger Weise. Bei diesen Berechnungen mußte eine Reihe von Korrektionen berücksichtigt werden, hervorgerufen durch Fehlerquellen, die der Schneidenmethode eigentümlich sind. Diese Fehlerquellen wurden in vorliegender Arbeit eingehend untersucht und sollen daher erst weiter unten näher besprochen werden.

Ausmessung des Schneiden-Plattenabstandes und des Glasmaßstabes.

Wie vorhin gesagt wurde, ist zur Berechnung der Wellenlängen die Kenntnis des Schneiden-Plattenabstandes und der Teilfehler des Glasmaßstabes notwendige Voraussetzung. Die Bestimmung dieser Werte sei an dieser Stelle erläutert.

Zur Bestimmung des Schneiden-Plattenabstandes wurde eine sehr einfache und trotzdem sehr genaue Methode angewandt. Aus 4 mm dickem Silberstahl wurde ein Meßstab angefertigt. Das eine Ende dieses Stabes verjüngt sich auf 1,5 mm Durchmesser und ist an der Spitze abgerundet, gehärt und poliert, das andere Ende wurde auf etwa 1 cm Länge etwas mehr als die Hälfte abgefeilt und mit einer dicken Schicht Lötzinn bedeckt, die so weit fortgenommen wurde, daß eine in der Längsachse des Stabes liegende plane und glatte Fläche entstand. Die Ausmessung des Abstandes wird nun so vorgenommen, daß das spitze Ende des Meßstabes in der Nähe des Nullpunktes gegen eine in den Plattenhalter eingesetzte Spiegel-

glasplatte leicht angedrückt wird und mit dem anderen Ende ein Abdruck der Schneidenkante in die Zinnschicht gemacht wird. Der Schneiden-Plattenabstand ist also hierdurch mit größter Genauigkeit auf den Maßstab übertragen, der nun mittels des Glasmaßstabes auszumessen ist.

In Ermangelung eines geeigneten Komparators wurde aus dem großen Meßmikroskop und einem zweiten kleineren Mikroskop auf einer Marmorplatte ein Komparator nach dem Prinzip von Abbe improvisiert und der Vergleich in einer längeren Meßreihe bei verschiedenen Zimmertemperaturen ausgeführt. Der Schneiden-Plattenabstand R ergab sich zu $119{,}4466 \pm 0{,}0007$ mm, gemessen in Einheiten des Glasmaßstabes. Da der Meßstab nicht genau im Nullpunkt gegen die photographische Platte anlag, sondern um 0,8 mm abseits, so mußte der gemessene Schneiden-Plattenabstand um 0,0027 mm verringert werden. Als Ausdehnungskoeffizient des Abstandes R wurde der von Messing mit 0,000018 bei der Wellenlängenberechnung benutzt. Trotz der behelfsmäßigen Meßanordnung ist die Genauigkeit der Abstandsmessung bei weitem ausreichend.

Eichung des Glasmaßstabes.

Da eine Bestimmung der Teilfehler des Glasmaßstabes nach den sonst üblichen Methoden sehr viel Zeit in Anspruch genommen hätte, so mußte ein abgekürztes Verfahren angewandt werden. Auf eine photographische Platte 16:16 cm war von Herrn Geheimrat Küstner, dem Direktor der Bonner Sternwarte, entgegenkommenderweise eine projektionsfehlerfreie Kopie des wertvollen Gautiergitters 118 gemacht worden. Nach den Untersuchungen von Mönnichmeyer[6]) sind die Teilfehler dieses 5 mm Gitters sehr klein und haben insbesondere für die A-Striche 7—22 einen fast linearen Verlauf. Da die kopierte Platte sehr sorgfältig entwickelt, fixiert und getrocknet wurde, war auf Grund gewisser Erfahrungen zu erwarten, daß die Gitterkopie höchstens nur kleine lokale Schichtverzerrungen aufweisen würde. Ein Vergleich der 5 mm Intervalle der A-Striche dieser Kopie mit den 5 mm-Strichen des Maßstabes in mehreren verschieden gewählten Lagen zueinander mußte dann mit ausreichender Genauigkeit die Teilfehler der 5 mm-Striche des Maßstabes berechnen lassen unter der Voraussetzung, daß sich die sehr geringen Fehler des Gautiergitters eliminieren. Zu diesem Zwecke wurde aus der kopierten Platte ein Streifen herausgeschnitten

und in fünf verschiedenen Lagen mit dem Maßstab verglichen. Die Anordnung der Messungen war so, daß die Fehler der Maßstabstriche 0, 3, 6 u. 12 cm streng bestimmt sind. Der mittlere

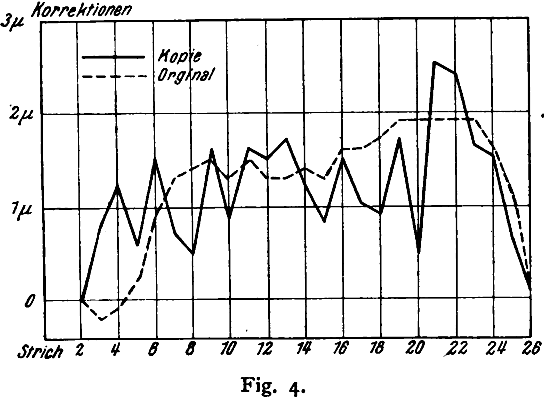


Fig. 4.

Fehler dieser 5 mm-Strichkorrektionen beträgt ± 0,00035 mm. Aus den so gefundenen Korrektionen lassen sich nun anderseits die Teilfehler der Gitterkopie bzw. annähernd die des Originalgitters berechnen. Diese Korrektionskurve ist in Fig. 4 zusammen mit der

Tabelle 1.

Platte	Aufnahme-temperatur Grad Cels.	Nullpunkt mm	λ Cu $K\beta_1$	V	S	λ Cu $K\alpha_2$	V	S	Normale Cu $K\alpha_1$ V	S
7a	25,5	7,37	1389,27	29	0,93	1541,17	22	1,32	22	1,94
7b	25,5	8,86	,21	26	0,97	,03	21	1,51	24	2,07
8a	25,5	8,19	—	—	—	,24	16	1,35	19	2,04
8b	25,5	10,26	—	—	—	,25	20	1,23	22	1,93
10a	26,5	8,32	(P $^1/_2$) ,50	25	0,49	,26	19	0,81	19	1,21
10b	26,5	10,24	,30	19	0,51	,22	17	0,65	16	1,14
17	24,8	20,87	,14	25	0,63	,18	17	1,16	20	1,61
18	27,1	23,66	,47	26	0,42	,12	11	0,72	16	1,30
19	27,4	23,98	,49	29	0,80	,16	19	1,12	18	1,73
20	27,4	14,30	,29	22	0,79	,15	15	1,17	19	1,59
21	26,7	21,49	,26	25	1,31	,15	19	1,78	26	2,55
22	25,0	21,55	,39	23	0,66	,17	14	1,07	16	1,64
23	25,4	14,57	—	—	—	,23	16	0,66	14	1,08
24	27,7	13,95	—	—	—	,19	17	0,58	15	1,03
25	25,8	17,31	,23	29	0,59	,29	18	0,93	14	1,32
26	26,2	19,68	,44	25	0,63	,26	17	0,97	17	1,53
27	26,7	17,25	—		—	,16	14	1,00	17	1,55
28	27,1	13,99	(P $^1/_2$) ,55	27	0,27	,23	11	0,59	14	1,16
29a	28,0	14,19	—	—	—	(P $^1/_2$) ,13	18	0,39	20	0,92
29b	28,0	10,71	—	—	—	(P $^1/_2$) ,99	11	0,39	20	0,81
			1389,336 ± 0,04			1541,185 ± 0,02			Normale 1537,300	

von Mönnichmeyer graphisch dargestellt. Der übereinstimmende Verlauf beweisen die Zulässigkeit des eingeschlagenen Näherungsverfahrens.

Hierauf wurden die $^1/_5$ mm-Intervalle unter dem Meßmikroskop vermessen. Der mittlere Fehler der in einer Tabelle zusammengestellten Korrektionen der $^1/_5$ mm-Striche des Maßstabes beträgt weniger als $\pm$ 0,0005 mm, also unterhalb der Meßgenauigkeit einer photographischen Platte.

Meßergebnisse.

Das Cu-Zn-Spektrum war insgesamt zwanzigmal auf 16 Platten aufgenommen worden. Die gemessenen Wellenlängen jeder einzelnen Platte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In den drei ersten Spalten sind aufgeführt die Nummer der Platte, die Aufnahmetemperatur und die Lage des Nullpunktes in bezug auf den aufkopierten Maßstab. Diese Lage wurde möglichst verschieden gewählt, um noch eventuelle Fehler in der Eichung des Maßstabes auszuschalten. Für die Wellenlänge der Cu Kα_1-Linie als Bezugsnormale wurde der Wert 1537,30 X.E., für die Gitterkonstante des Kalkspats wurde 3029,04 X. E. bei 18° und ein Temperaturkoeffi-

Tabelle 1.

λ Zn Kβ_1	V	S	λ Zn Kα_1	V	S	λ Zn Kα_2	V	S
1292,65	39	0,46	1431,87	19	1,81	1435,83	16	1,18
2,67	32	0,52	1,88	17	1,98	5,87	19	1,19
—	—	—	2,17	23	1,69	6,13	19	1,10
—	—	—	2,12	20	1,81	5,94	14	1,06
—	—	—	2,15	21	1,14	6,05	13	0,69
(P$^1/_2$) 2,86	36	0,16	2,03	18	1,01	5,82	13	0,60
—	—	—	1,95	18	1,35	5,88	18	0,66
—	—	—	1,98	17	0,95	6,06	14	0,60
2,55	30	0,33	2,06	19	1,50	5,99	17	0,97
—	—	—	1,98	19	1,52	5,80	16	0,97
2,57	25	0,67	2,00	22	2,19	5,86	17	1,66
2,84	31	0,25	2,14	20	1,33	5,96	16	0,84
—	—	—	2,05	16	0,77	5,91	11	0,41
—	—	—	2,14	17	0,73	6,19	16	0,45
2,34	28	0,23	1,94	20	1,17	5,82	12	0,71
2,94	28	0,21	2,15	17	1,26	6,03	15	0,74
—	—	—	2,00	14	1,16	6,07	15	0,59
—	—	—	2,17	19	0,85	6,07	16	0,43
—	—	—	(P$^1/_2$) 1,94	19	0,55	(P$^1/_2$) 5,90	18	0,29
—	—	—	(P$^1/_2$) 2,05	22	0,58	(P$^1/_2$) 6,07	19	0,30
1292,650 $\pm$ 0,07			1432,033 $\pm$ 0,02			1435,957 $\pm$ 0,03		X. E.



Tabelle 2.

Platte	λ Ag $K\alpha_1$ I. Ord. (Cu)	(Zn)	V	S	λ Ag $K\alpha_1$ II. Ord. (Cu)	(Zn)	V	S
19	557,93	557,91	52	0,53	558,06	558,05	61	0,21
20	8,01	8,08	41	0,60	—	—	—	—
21	8,09	8,15	50	0,38	,15	,18	36	0,08
	558,01	558,05			558,10	558,11		
	Mittel 558,02 ± 0,04				Mittel 558,10 ± 0,04			

Platte	λ Fe $K\beta_1$ (Cu)	(Zn)	V	S	λ Fe $K\beta'$ (Cu)	(Zn)	V	S
22	1753,19	1753,10	21	0,75	—	—	—	—
23	,32	,27	19	1,22	—	—	—	—
24	,20	,11	19	1,37	$= \lambda$ Fe $K\beta_1 + 3,18$	—	—	0,37
	,24	,16			1756,39			
	Mittel 1753,21 ± 0,04							

Platte	λ Pb $L\gamma_1$ (Cu)	(Zn)	V	S	λ Pb $L\beta_{1,2}$ (Cu)	(Zn)	V	S
27	837,72	837,72	32	0,34	980,56	980,55	31	1,16
28	—	—	—	—	0,77	0,64	28	1,01
29a	—	—	—	—	1,06	1,15	39	0,44
29b	—	—	—	—	0,92	0,90	39	0,61
					0,83	0,81		
	Mittel 837,72				Mittel 980,90 ± 0,08			

Platte	λ Pt $L\beta_2$ (Cu)	(Zn)	V	S	λ Pt $L\beta_1$ (Cu)	(Zn)	V	S
25	1099,82	1099,91	38	0,27	1117,11	1117,22	29	0,66
26	—	—	—	—	,66	,55	27	0,43
					,38	,38		
	Mittel 1099,85				Mittel 1117,38 ± 0,13			

zient von 0,000010 den Berechnungen zugrunde gelegt. In Tabelle 2 sind Messungen der Elemente Ag, Pb, Pt und Fe, von denen die erste Wellenlänge an Cu $K\alpha_1$ angeschlossen ist, die zweite an die mitaufgenommene Zn $K\alpha_1$-Linie. Da die Zn $K\alpha_1$-Linie sehr genau und oft gemessen war, konnte sie als gute Normale 2. Ordnung benutzt werden. Die Abweichungen dieser beiden Wellenlängenwerte sind daher nur sehr klein, so daß eine Mittelbildung erlaubt war. Den Zn-Werten wurde aber nur das halbe Gewicht gegeben. In Tabelle 3 sind Messungen mit Normalen 2. Ordnung und 3. Ordnung zusammengestellt, die also geringere Genauigkeit beanspruchen.

Tabelle 2.

λ Ag $K\alpha_2$ I. Ord. (Cu)	(Zn)	V	S	λ Ag $K\alpha_2$ II. Ord. (Cu)	(Zn)	V	S
562,24	562,22	—	0,28	562,23	562,22	—	0,08
,23	,30	—	0,39	—	—	—	—
,63	,63	—	—	,15	,18	—	—
562,37	562,38			562,19	562,20		
Mittel 562,37 ± (0,08)				Mittel 562,19 ± (0,03)			X. E.

λ Fe $K\alpha_1$ (Cu)	(Zn)	V	S	λ Fe $K\alpha_2$ (Cu)	(Zn)	V	S
1932,21	1932,13	20	1,84	1936,14	1936,06	24	1,21
,36	,34	22	2,17	,29	,29	19	1,64
,34	,27	23	2,30	,22	,13	18	1,70
,30	,24			,22	,16		
Mittel 1932,28 ± 0,04				Mittel 1936,20 ± 0,04			X. E.

λ Pb $L\alpha_1$ (Cu)	(Zn)	V	S	λ Pb $L\alpha_2$ (Cu)	(Zn)	V	S
1172,43	1172,44	25	1,45	1184,24	1184,25	—	0,21
,62	,49	29	1,40	3,92	3,78	—	0,20
,37	,46	30	1,09	—	—	—	—
,63	,62	32	1,24	4,37	4,36	—	0,21
,51	,50			4,18	4,13		
Mittel 1172,51 ± 0,04				Mittel 1184,16 ± 0,10			X. E

λ Pt $L\alpha_1$ (Cu)	(Zn)	V	S	λ Pt $L\alpha_2$ (Cu)	(Zn)	V	S
1310,12	1310,23	30	1,00	—	—	—	—
,48	,37	22	0,66	—	—	—	—
,30	,30						
Mittel 1310,30 ± 0,08							X. E.

Um einen Vergleich mit anderweitigen photographischen Präzisionsmessungen zu erleichtern wurden aus Tabelle 1—3 die wahrscheinlichsten Wellenlängen berechnet und zur Tabelle 4 zusammengefügt. Der Vollständigkeit halber wurden sämtliche gemessenen Linien eingetragen, ihre Meßgenauigkeit ergibt sich aus Tabelle 1—3.

Ferner sind in Tabelle 1—3 unter V die unter dem Mikroskop gemessene Verbreiterung der Linien in Einheiten von 0,001 mm eingetragen. Diese Verbreiterung ist gleich der gemessenen Gesamtbreite weniger der theoretisch zu erwartenden Breite, die gleich dem doppelten Schneidekristallabstand, also 0,051 mm ist, voraus-

Tabelle 3.

Platte	Aufnahme-temperatur Grad Cels.	Nullpunkt mm	Normale Pt $L\alpha_1$ = 1310,30 V	S	λ Pt $L\gamma_1$	V	S	λ Pt $L\beta_2$	V	S
9a	26,5	6,96	29	1,20	956,02	41	0,16	(1100,73)	46	0,52
9b	26,5	9,53	30	1,21	6,21	33	0,20	1099,90	31	0,62
11	26,8	13,80	24	1,18	6,21	37	0,12	1100,21	37	0,46
12	26,8	12,12	26	1,39	5,96	36	0,20	1100,10	30	0,61
13	25,5	20,92	24	0,99	—	—	—	1099,94	35	0,36
			Mittel 1310,30 ± 0,08		956,10 ± 0,06			1100,04 ± 0,07		

Platte	Aufnahme-temperatur Grad Cels.	Nullpunkt mm	Normale Pb $L\alpha_1$ V	S	λ Pb $L\gamma_1$	V	S	λ Pb $L\beta_{1,2}$	V	S
14	25,0	16,14	25	0,63	838,02	27	0,17	980,71	27	0,49
15	25,2	14,74	33	1,26	7,92	33	0,24	,44	26	0,96
			Mittel 1172,51 ± 0,04		837,97			980,58		

Sn K-Linien bezogen auf alle 4 Pb L-Linien der Platte 14 und 15:

Platte	Aufnahme-temperatur Grad Cels.	Nullpunkt mm	Normale Sn $K\alpha_1$ V	S	λ Sn $K\beta_1$	V	S	λ Sn $K\alpha_2$	V	S
16	25,1	15,76	49	0,64	434,70	57	0,39	493,78	—	0,40
			489,68							

gesetzt, daß die Linienabbildung fehlerlos ist. Die Rubrik S enthält die mit einem Hartmannschen Mikrophotometer gemessene Linienschwärzung nach der Hartmannschen Definition

$$S = \log I_e - \log I_d.$$

Fehler der Schneidenmethode.

Die aus den Tabellen 1—3 zu entnehmenden Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittelwerte sind viel kleiner als zu erwarten war. Falls die Genauigkeit der Plattenmessung sich, wie zunächst vermutet wurde, innerhalb $^1/_{100}$ mm hielt, war anzunehmen, daß gewisse sicherlich vorhandene Fehlerquellen der Schneidenmethode keinen großen bzw. nicht nachweisbaren Einfluß haben. Da die tatsächlich erreichte Meßgenauigkeit eine Größenordnung höher ist, so ist es notwendig, diese Fehlerquellen zu untersuchen und ihren Einfluß auf die Wellenlängenmessung quantitativ zu ermitteln. Bisher ist auf diese Fehlerquellen nicht eingegangen worden, um den vorhergehenden meßtechnischen Teil der Untersuchung nicht unnötig zu verwirren. Die jetzt folgende Besprechung dieser Fehlerquellen erstreckt sich naturgemäß nur auf die der

Tabelle 3.

λ Pt $L\beta_1$	V	S	λ Pt $L\alpha_2$	V	S						
1117,49	29	0,94	1321,58	—	0,22						
,49	24	1,01	,86	—	0,18						
,36	23	0,86	,65	31	0,16						
,35	27	1,09	,33	24	0,29						
,62	29	0,64	,64	18	0,17						
1117,46 ± 0,05			1321,61 ± 0,08								X. E.

λ Pb $L\alpha_2$	V	S	λ Sn $K\beta_1$	V	S	λ Sn $K\alpha_1$	V	S	λ Sn $K\alpha_2$	V	S
—	—	0,10	434,66	60	0,09	489,56	46	0,16	493,81	—	0,11
1183,81	—	0,27	,71	48	0,09	,69	55	0,32	,83	—	0,17
			434,69			489,62			493,82		
λ Sn $K\beta_1$ = 434,75,			λ Sn $K\alpha_1$ = 489,68			λ Sn $K\alpha_2$ = 493,88					X. E.

											X. E.

Schneidenmethode charakteristischen Fehler, da es sich erübrigt, allgemeine Fehler wie z. B. bei der Plattenmessung und Messung des Schneiden-Plattenabstandes zu erörtern, weil diese Fehlerquellen hinreichend bekannt sind. Auch die Fehler bei der Justierung des Spektrographen sind keine für die Schneidenmethode charakteristischen, da es rein instrumentelle sind und sich je nach der Vollkommenheit des Apparates unter jede gewünschte Grenze herabdrücken lassen, wie es bei dem von mir benutzten Spektrographen weitgehend der Fall war. Die zu besprechenden Fehlerquellen sind lokalisiert auf die drei Teile des Spektrographen, Kristall, Schneide und Platte.

1. Fehler der Kristallage.

Bei der Anwendung der Schneidenmethode zu Präzisionsmessungen zeigen sich Schwierigkeiten, die vor allem darin bestehen, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, den sogenannten Nullpunkt, also den Schnittpunkt der vergrößert gedachten reflektierenden Kristalloberfläche mit der horizontalen Mittellinie der photographischen Platte zu bestimmen. Eine weitere, direkt nicht

Tabelle 4.

Ordn.-Zahl des Elementes	Linie	Wellenlängen Weber	Lund ältere	Lund neue	Differenzen Weber-Lund ältere	Differenzen Weber-Lund neue	Bezugs-normale
26	Fe Kα_2	1936,20	St 1936,60	—	−0,40	—	1. Ord. Cu Kα_1
	α_1	1932,28	S 1932,39	SD 1932,30	−0,11	−0,02	
	β_1	1753,21	S 1753,97 H 1752,72	SD 1753,04	−0,76 +0,49	+0,17	
29	Cu Kα_2	1541,18	St 1541,22	—	−0,04	—	
	α_1	S **1537,30**	S 1537,36	S 1537,302 SL 1537,44	−0,06	±0 −0,14	
	β_1	1389,34	S 1389,53 H 1388,87	SD 1389,33	−0,19 +0,47	−0,01	
30	Zn Kα_2	1435,96	—	L 1435,98	—	−0,02	
	α_1	1432,03	—	SD 1432,06 L 1432,05	—	−0,03 −0,02	
	β_1	1292,65	H 1292,50	SD 1292,71 L 1292,68	+0,15	−0,06 −0,03	
47	Ag Kα_2	562,37	—	L 562,51	—	−0,14	
	α_1	558,02	—	L 558,16	—	−0,14	
50	Sn Kα_2	493,83	—	L 493,85	—	−0,02	2. und 3. Ord. Pb Lα_1 und Sn Kα_1
	α_1	489,68	—	L 489,47	—	+0,21	
	β_1	434,73	—	—	—	—	
78	Pt L α_2	1321,61	C 1321,21	—	+0,40	—	1. und 2. Ord. CuKα_1, PtLα_1 u. Pb Lα_1
	α_1	1310,30	C 1310,08	—	+0,22	—	
	β_1	1117,42	C 1117,22	—	+0,20	—	
	β_2	1099,98	C 1099,50	—	+0,48	—	
	γ_1	956,10	C 955,45	—	+0,65	—	
82	Pb α_2	1184,12	C 1183,52	—	+0,60	—	
	α_1	1172,51	C 1172,02	—	+0,49	—	
	$\beta_{1,2}$	980,77	C 979,90	—	+0,87	—	
	γ_1	837,85	C 837,08	—	+0,77	—	

S = Siegbahn, H = Hjalmar, St = Stensson, L = Leide, C = Coster, SL = Siegbahn-Leide, SD = Siegbahn-Dolejsek.

erfüllbare Bedingung, die die Wellenberechnung sehr vereinfacht, ist die senkrechte Stellung der Kristalloberfläche zu dieser Mittellinie, d. h. der Winkel (T) Schneide-Nullpunkt-Mittellinie soll genau 90^0 betragen. Die Kristallfläche wird stets Abweichungen von dieser gewünschten Lage aufweisen, die trotz ihrer geringen Größe bei Präzisionsmessungen durchaus nicht zu vernachlässigen sind. Eine Methode um die Lagekoordinaten der Kristallfläche aus den Spektralaufnahmen bzw. die Fehler der Kristalljustierung zu eliminieren, ist von mir früher[7]) mitgeteilt worden. Die rechnerische Behandlung dieser Methode zeigt, daß nicht nur bei der von mir speziell angewandten Kristalldrehung, sondern auch allgemein bei jeder Anwendung der Schneidenmethode zu Präzisionsmessungen die ermittelten Gleichungen und Formeln in Betracht zu ziehen

sind. Zum Verständnis der nachfolgenden Berechnungen muß der Kürze halber auf die frühere Mitteilung verwiesen werden.

Durch Ausführung der angegebenen Kristalldrehung, also Aufnahme je eines Spektrums mit dem vorhin beschriebenen Spektrographen in zwei um 180° auseinanderliegenden Stellungen I und II des Kristalls bzw. des Kristallhalters läßt sich, nachdem die Feinjustierung des Apparates in der früher angegebenen Weise erfolgt ist, für jede Aufnahme der zugehörige Nullpunkt N_I und N_{II} auf der Platte und die entsprechenden Nullebenen E_I und E_{II} genau bis auf kleinere, reine Instrumentalfehler bestimmen und hieraus ein mittlerer Nullpunkt N_0 bzw. Nullebene E_0 berechnen, die einem richtig justierten Kristall zugehören würden. Da bei der Justierung des Spektrographen die Drehachse des Kristallhalters genau parallel zur Mittellinie der photographischen Platte eingestellt ist, so folgt hieraus, daß diese mittlere Nullebene E_0 mit der Platte einen rechten Winkel bildet und die Berechnung der Wellenlängen sich nach obigem sehr vereinfacht.

Wir nehmen nun an, daß ein merklicher Fehler in der Kristalllage vorhanden sei und stellen eine Doppelaufnahme z. B. des Cu-Zn-Spektrums in den beiden Kristallagen I und II her; wobei die zweite Aufnahme auf der gleichen Platte erfolge, nachdem diese seitlich etwas verschoben worden ist, um zu verhüten, daß die Linien sich überdecken (Fig. 3a und b). Es läßt sich nun zweierlei feststellen. Erstens, daß die horizontalen Abstände entsprechender Linien von der zugehörigen Meßkante, die annähernd mit dem Nullpunkt zusammenfällt, verschieden groß sind und sich hieraus ein Winkelabstand entsprechender Spektrallinien z. B. der Cu$K\alpha$-Linie mit hinreichender Genauigkeit berechnen läßt. Dieser Winkelabstand 2α ergibt sich für alle Paare von Spektrallinien gleich groß. Zweitens findet man die Neigung β des Spektrums zur Mittellinie der Platte, und zwar wird der eine Schenkel dieses Winkels durch die Verbindungslinie der Mittelpunkte der Spektrallinien gekennzeichnet. Bei einem ideal richtig justierten Kristall sind diese beiden Winkel α und β offenbar gleich Null. Ihre endliche Größe läßt also auf die Fehler in der Kristallage schließen. Unsere Aufgabe besteht nun darin, aus diesen zwei Winkeln die Lagekoordinaten des Kristalls zu berechnen und weiterhin zu untersuchen, ob und welche Korrektionen für die Wellenlängenberechnung hierdurch bedingt werden.

Wir denken uns ein rechtwinkliges Koordinatensystem, dessen

Ursprung K die Mitte der Schneidenkante ist (Fig. 5). Die Drehachse des Kristallhalters sei die X-Achse, das Lot von der Schneidenmitte auf die Plattenebene bzw. Mittellinie der Platte sei die positive Y-Achse und die Schneidenkante gebe die Richtung der Z-Achse an.

Es soll ferner sein:

γ der Winkel zwischen positiver X-Achse und Lot L auf die Kristalloberfläche.

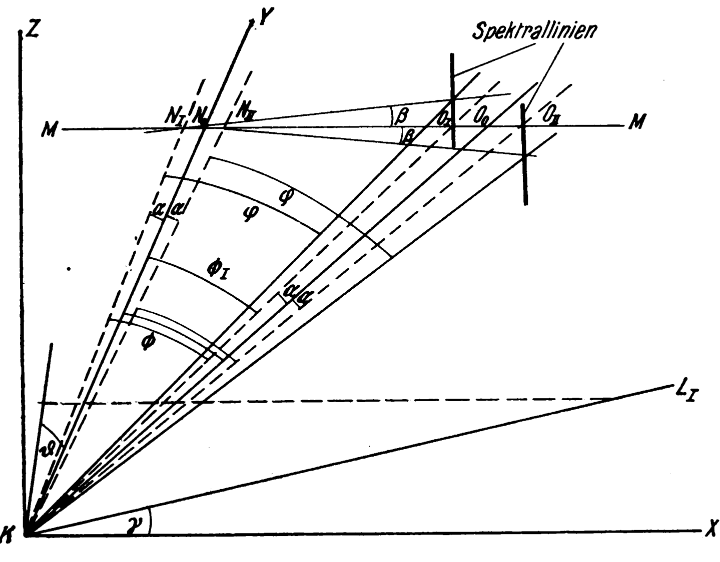


Fig. 5.

ϑ der Winkel zwischen positiver Y-Achse und Projektion des Lotes L auf die YZ-Ebene.

φ der Glanzwinkel für die betreffende Wellenlänge.

δ der Winkel zwischen der Kristalloberfläche, d. h. der sogenannten Nullebene und der XY-Ebene.

Der vorhin gekennzeichnete Winkel α ist dann offenbar gleich dem Winkel zwischen X-Achse und der Schnittgraden der Kristallfläche bzw. Nullebene mit der XY-Ebene.

Sind O_{I} und O_{II} die Schnittpunkte der Spektrallinien mit der Mittellinie der photographischen Platte, also nach dem vorigen mit der XY-Ebene und O_0 der durch Berechnung zu ermittelnde entsprechende Punkt im Falle eines fehlerlos justierten Kristalls, so ist $\sphericalangle O_1K_1N_1 = \sphericalangle O_2K_2N_2 = \sphericalangle O_0K_0N_0$ und sei mit Φ bezeichnet.

Dann gelten folgende einfache Beziehungen, die sich teilweise aus der allgemeinen Gleichung des Strahlenkegels ableiten lassen.

$$\sin \Phi = \frac{\sin \varphi}{\sin \delta}, \quad \operatorname{tg} \alpha = -\cos \vartheta \operatorname{tg} \gamma, \quad \cos \delta = -\sin \vartheta \sin \gamma,$$
$$\operatorname{tg} \beta = \operatorname{tg} 2\delta \cos \alpha.$$

Die Gleichung des Strahlenkegels lautet

$$x^2(\cos^2\delta - \cos^2\gamma) + y^2(\cos^2\delta - \sin^2\gamma\cos^2\vartheta) + z^2(\cos^2\delta - \sin^2\gamma\sin^2\vartheta)$$
$$- 2xy \cdot \sin\gamma\cos\gamma\cos\vartheta - 2xz \cdot \sin\gamma\cos\gamma\sin\vartheta$$
$$- 2yz \cdot \sin^2\gamma\sin\vartheta\cos\vartheta = 0.$$

Aus den vier einfachen Gleichungen muß der Glanzwinkel φ berechnet werden als Funktion der Winkel α, β und Φ, die durch die Ausmessung der Platten direkt gefunden werden. Es ergibt sich aus den drei letzten Gleichungen unter Fortlassung der Zwischenrechnung

$$\operatorname{tg} 2\delta = \frac{\operatorname{tg}\beta}{\cos\alpha}, \quad \operatorname{tg}\vartheta = \frac{-\cos\alpha \pm \sqrt{\cos^2\alpha + \operatorname{tg}^2\beta}}{\sin\alpha \operatorname{tg}\beta} = \frac{\operatorname{tg}\delta}{\sin\alpha},$$
$$\operatorname{tg}\gamma = -\frac{\operatorname{tg}\alpha}{\cos\vartheta}.$$

Durch die beiden letzten Gleichungen sind die Lagekoordinaten der Kristallfläche bestimmt. Aus der ersten dieser Gleichungen läßt sich δ berechnen und in die Gleichung einsetzen

$$\sin \Phi = \frac{\sin\varphi}{\sin\delta}$$

und da Φ jetzt bekannt ist, ergibt sich φ aus

$$\sin\varphi = \sin\Phi \sin\delta.$$

Um den Winkel Φ aus der Plattenmessung abzuleiten, ist es notwendig, mittels einer bekannten Normalen den Nullpunkt N_0 zu berechnen, wozu man die Gitterkonstante d und den Schneiden-Plattenabstand R benötigt. Der Gang der Berechnung einer unbekannten Wellenlänge ist kurz folgender. Die Plattenausmessung ergibt zunächst den Abstand der unbekannten Linie von der Bezugsnormalen und zwar für die Kristallage I oder II. Da der Nullpunktsabstand der Normalen sich berechnen läßt, so ist auch der Abstand der unbekannten Linie festgelegt, jedoch ist es notwendig, eine einfache Umrechnung auf den wahren Nullpunkt N_0 mit sinngemäßer Benutzung des vorher ermittelten Winkels α vorzunehmen.

Ist $\overline{O_0 N_0}$ dieser korrigierte Nullpunktsabstand, so ergibt sich

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{\overline{O_0 N_0}}{R},$$

weiterhin

$$\sin \varphi = \sin \Phi \sin \delta$$

und schließlich

$$\lambda = 2 d \cdot \sin \varphi .$$

Bemerkt sei, daß die Bestimmung von α und β bzw. γ, ϑ und δ bei meinen Messungen nur einmal notwendig war, da bei allen nachfolgenden Aufnahmen an der Kristalljustierung nichts geändert wurde und es daher genügte, die Aufnahmen der Spektren nur in einer Kristallage zu machen. Nur bei der letzten Platte wurde nochmals eine Doppelaufnahme in beiden Kristallagen I und II gemacht. Aus Platte 7, 8, 10 und 29 ergab sich

$$\alpha = 50'' \quad \text{und} \quad \beta = 26',$$

woraus folgte

$$\vartheta = 86^0 20' \quad \text{und} \quad \gamma = 12' 45''.$$

Der Winkel ist also sehr klein und bedingte deswegen nur kleine Korrektionen.

Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, daß bei der von W. Vogel[8]) angegebenen Einrichtung des Schneidenspektrographen und Rechenvorschrift der Fehler, der die Korrektionsgleichung

$$\sin \varphi = \sin \Phi \sin \delta$$

bedingt, nicht eliminiert ist. Bei Anwendung dieser Methode ist es notwendig, sich vorher zu vergewissern, daß der Kristall nur kleine Abweichungen von der fehlerlosen Lage hat, da nur unter dieser Voraussetzung die Korrektion sich erübrigt. Für log sin δ ergab sich bei meinen Messungen der Wert 9,9999970 — 10, so daß diese Korrektion eigentlich vernachlässigt werden konnte.

Die Drehung des Kristallhalters um 180⁰ läßt sich mittels des Fernrohres mit größter Genauigkeit vornehmen. Trotzdem ist es notwendig zu untersuchen, wie ein Fehler $d\vartheta$ bei dieser Drehung auf die Bestimmung des Winkels Φ einwirkt, was hauptsächlich bei der Messung von unbekannten Gitterkonstanten von Bedeutung sein wird, bei unseren Relativmessungen aber nicht in Frage kommt. Es wird offenbar eine Linienverschiebung um den Winkelbetrag $d\Phi_{\mathrm{I}}$ in bezug auf den Nullpunkt N_0 eintreten, nicht in bezug auf N_{I} bzw. N_{II}, da diese sich bekanntlich um den gleichen Winkel $d\Phi_1$

mitverschieben würden. Winkel Φ_1 ist also gleich $\sphericalangle O_{\mathrm{I}} K N_0$ bzw. $\sphericalangle O_{\mathrm{II}} K N_0$ und demnach

$$\Phi_1 = \Phi \pm \alpha,$$

woraus durch Differenzierung sich ergibt

$$d\,\Phi_1 = d\,\Phi \pm d\,\alpha.$$

Gesucht wird

$$d\Phi_1 = F(\gamma, \vartheta, \varphi)\,d\,\vartheta.$$

Aus den Gleichungen

$$\sin \Phi = \frac{\sin \varphi}{\sin \delta} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \alpha = -\cos \vartheta \operatorname{tg} \gamma$$

und Einsetzen von δ aus der Gleichung

$$\cos \delta = -\sin \vartheta \sin \gamma$$

folgt die Gleichung

$$d\,\Phi_1 = \frac{\sin \vartheta \sin \gamma}{1 - \sin^2 \vartheta \sin^2 \gamma} \left(\cos \gamma \pm \frac{\sin \varphi \cos \vartheta \sin \gamma}{\sqrt{\cos^2 \varphi - \sin^2 \vartheta \sin^2 \gamma}} \right) \cdot d\,\vartheta.$$

Da γ im allgemeinen sehr klein ist, so vereinfacht sich diese Gleichung auf

$$d\Phi_1 = \sin \vartheta \sin \gamma \cdot d\,\vartheta,$$

woraus folgt, daß die Verschiebung der Linienorte infolge eines kleineren Fehlers in der Kristalldrehung um 180° nur sehr gering ist.

Das Ergebnis der vorangehenden Betrachtung läßt sich darin zusammenfassen, daß durch das neu eingeführte Prinzip der Kristalldrehung die bisher der Anwendung der Schneidenmethode entgegenstehende Schwierigkeit, die der fehlerhaften Stellung des Kristalls zuzuschreiben ist, weitgehend behoben ist.

2. Verbreiterung der Linien.

Die jetzt zu besprechende Fehlerquelle ist ganz anderer Natur, da sie im Zusammenhang mit der beobachteten Struktur der Spektrallinien steht. Unter der Voraussetzung einer fehlerlosen Abbildung der Linien auf der Platte, mußte die Linienbreite gleich dem doppelten Abstand: Schneide-Kristall sein. Bei der Ausmessung der Platten fand sich aber eine augenfällige ungleiche Linienbreite, die gemessen wurde. Der über den theoretisch bedingten Wert von 0,051 mm überzählige Betrag wurde in Tabelle 1—3 unter der Rubrik V eingetragen. Zunächst ergibt sich das Resultat, daß die Verbreiterung mit abnehmender Wellenlänge stetig zunimmt.

Eine Vergrößerung der ZnKα- und AgKα-Linien (Fig. 6a, b, c [Tafel]) zeigt deutlich den Breitenunterschied. Durch die Photometrierung aller Linien wurde ferner festgestellt, daß

1. zwischen dem numerischen Wert der gemessenen Wellenlänge und der Schwärzung ($S < 2$) keine nachweisbare systematische Abhängigkeit besteht und

2. die Linienverbreiterung V stetig mit der Schwärzung S zunimmt.

Dieses Ergebnis wurde durch graphische Darstellung der Linienverbreiterung als Funktion von Wellenlänge und Schwärzung gefunden. Die Vermutung liegt nahe, diese Verbreiterung einer Irradiationserscheinung zuzuschreiben. Wie aus Kopierversuchen mit einem feinen Spalt hervorgeht, tritt bei Röntgenstrahlen in dem hier in Betracht kommenden Bereich der Schwärzung ($S < 2$) keine wesentliche Irradiation auf, die die Verbreiterung erklären könnte. Die Bilder des mit Röntgenlicht kopierten Spaltes sind erstaunlich scharf begrenzt. Das ist ein sehr wichtiges Resultat in bezug auf vorliegende Messungen. Bei der Pointierung des Meßfadens auf die langwellige Linienkante ist also infolge Irradiation kein Meßfehler zu erwarten. Die Gründe für die Verbreiterung sind anderswo zu suchen.

Abgesehen von einer später zu besprechenden Fehlerquelle, die ebenfalls die Linienbreite vergrößert, ist es sicher, daß die nachgewiesene starke Verbreiterung auf dem Eindringen der Strahlen in dem Kristall beruht und nur mit einem viel kleineren Bruchteile dem Durchdringen der Goldschneide zuzuschreiben ist. Diese Behauptung wurde durch einen Versuch bestätigt. Auf eine Platte wurde ein Spektrum mit mehreren Linien derart aufgenommen, daß zuerst der untere Teil der Linien durch einen Bleischirm abgedeckt war, darauf der obere und zwar so weit, daß sich in der Mitte der Linien die beiden Teilaufnahmen überlagerten. Das mittlere Linienstück mußte also eine größere Schwärzung aufweisen. Die Messung ergab, daß die langwelligen Kanten der drei Linienabschnitte, die verschiedene Schwärzung zeigen, in einer Geraden liegen und die Linien eine mit der Schwärzung zunehmende kurzwellige Verbreiterung aufweisen.

Ein weiterer Beweis hierfür folgt aus der Schwärzungskurve der Linien, die teils mit einem Hartmannschen Mikrophotometer, teils mit einem Registrierphotometer nach Moll erhalten wurden. Die Cu-Zn-Linien zeigen gleiche Schwärzung im Bereiche der theo-

retisch zu erwartenden Linienbreite von etwa 0,05 mm, der langwellige Intensitätsanstieg ist bedeutend steiler als der kurzwellige. Das gleiche Aussehen zeigen die Schwärzungskurven von Ag$K\alpha_1$ und α_2 (Fig. 7), deren Mikrophotogramm Fig. 6 (Tafel) zeigt. Abgesehen von dem viel längeren kurzwelligen Intensitätsanstieg der infolge der härteren Strahlen zu erwarten war, geht aus den wegen des störenden Plattenkorns etwas ausgeglichenen Kurven ferner hervor, daß die Strahlen in der zweiten Ordnung tiefer in den Kristall eindringen, eine Beobachtung, die in der Folgezeit von mir stets, auch bei anderen Kristallen als Kalkspat bestätigt gefunden wurde. Eine Zunahme der Linienbreite in 2. und 3. Ordnung stellt auch Siegbahn bei der Cu$K\alpha_1$-Linie fest, jedoch sehe ich von einer näheren

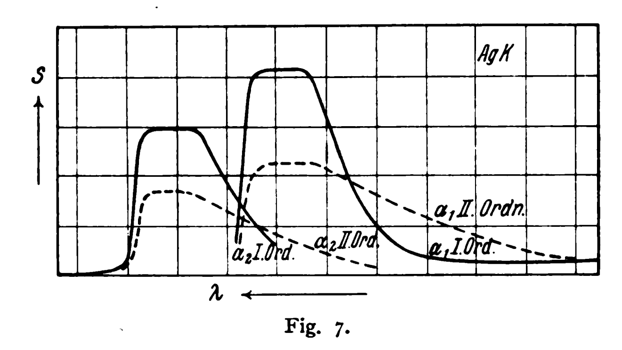


Fig. 7.

Erörterung dieser Erscheinung, insbesondere in bezug auf die beobachteten Abweichungen vom Braggschen Sinusgesetz ab.[9])

Das Resultat obiger Feststellung läßt sich so zusammenfassen, daß infolge der viel größeren und rechnerisch nicht zu ermittelnden Linienverbreiterung nach langen Wellen hin bei Benutzung der Schneidenmethode die Pointierung auf die Linienmitte als systematische Fehlerquelle zu verwerfen ist und daher auf die viel schärfere langwellige Linienkante eingestellt werden muß.

Diese Kantenpointierung der Linien hat offenbar Fehler, die besonders untersucht sein müssen. Die Linienverbreiterung infolge Durchdringens der Strahlen durch die Spektrographenschneide geht in die Messung ein und man muß versuchen, diese nicht zu umgehende Fehlerquelle möglichst zu verringern. Zunächst ist die Schneide aus einem stark absorbierenden Material herzustellen, ferner ist der Schneidenwinkel so groß wie eben möglich zu wählen. Bei meinem Spektrographen besteht die Schneide aus Gold, was aber bei der Weichheit des Metalls nicht gerade vorteilhaft ist.

Der Keilwinkel der Schneide beträgt 90°. Unter Einsetzen der Absorptionskoeffizienten von Gold für die verschiedenen Wellenlängen ergibt die Rechnung, daß erst bei Wellen unterhalb 1000 X.E. dieser Durchdringungsfehler einige 0,001 mm erreichen kann und bei Wellen kürzer als 400 X.E. dieser Fehler nur durch eine sehr stumpfwinklige Schneide in erträglichen Grenzen gehalten werden kann. Die langwellige Linienkante wird also einen mit der Wellenlänge veränderlichen Intensitätsabfall aufweisen und es muß festgestellt werden, auf welche Stelle des Intensitätsabfalls die Fadenpointierung unter dem Meßmikroskop erfolgt. Wie schon erwähnt,

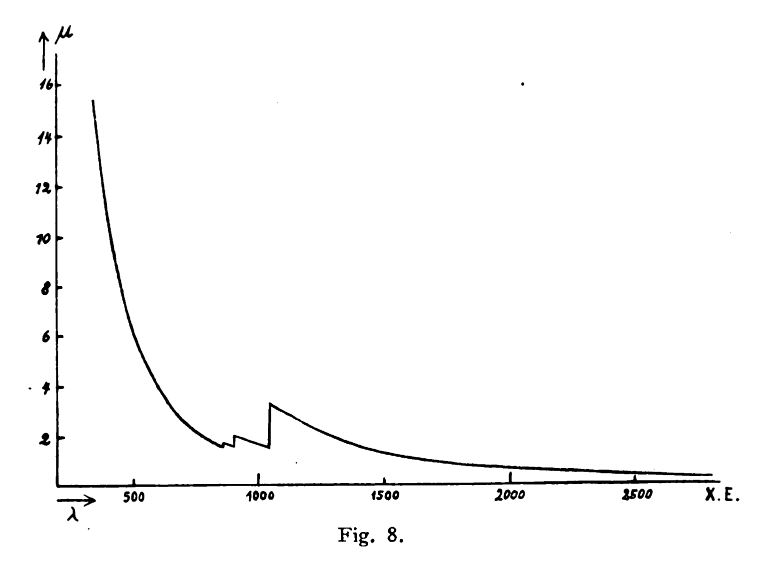


Fig. 8.

waren Schwärzungskurven verschiedener starken und schwächeren Linien registriert und die scheinbare Breite gemessen worden. Durch Vergleich dieser persönlich beeinflußten Breitenmessung mit den Schwärzungskurven ergab sich direkt, daß die Kantenpointierung bei allen Linien auf die Stelle erfolgt, an der die Schwärzungsintensität auf $^1/_3$ der Maximalschwärzung gefallen ist. Diese Einstellfunktion wird abhängig sein von dem jeweiligen Beobachter und muß deswegen empirisch in der beschriebenen Weise festgestellt werden. Auf Grund dieses Ergebnisses kann jetzt diese Durchdringungsverbreiterung der einzelnen Linien aus den Absorptionskoeffizienten für Gold bzw. dem betreffenden Schneidenmaterial und dem Schneidenwinkel berechnet werden und bei der Auswertung der Plattenmessung in Abzug gebracht werden.

Über die Größe und den Verlauf dieser Korrektion bei meinen Messungen gibt nebenstehende graphische Darstellung (Fig. 8) am besten Aufschluß. Der Verlauf der Kurve an den Absorptionskanten der *L*-Serie von Gold ist unsicher und läßt sich genauer ermitteln, was aber bei dem kleinen Betrage der Unsicherheit nicht dringend notwendig ist.

Ein etwaiger Fehler dieser Korrektion hat bei dem geringen Betrage ihrer absoluten Größe, die übrigens bei Wellenlängen größer als 600 X. E. gleich bzw. kleiner als der Fehler der Plattenausmessung ist, keine wesentliche Bedeutung.

Fehler der Plattenschicht.

a) Schichtverzerrung.

Die Schneidenmethode verlangt, daß auf der photographischen Platte die Entfernung einiger Linien voneinander gemessen werden muß. Das Plattenformat kann nicht so groß genommen werden, daß hierdurch eine Schichtverzerrung bei den photographischen Prozessen weitgehend unterdrückt wird. In der Spektroskopie des langwelligen Gebietes wird dem auszumessenden Spektrum ein aus vielen Linien bestehendes Normalspektrum überlagert und so durch Anschluß der Messungen an diese Normalen eine allgemeine Schichtverzerrung der Platte vollkommen eliminiert. Bei der Röntgenspektroskopie läßt sich dieser Weg nicht einschlagen, da ein Röntgenspektrum, das als Normalspektrum vorgesehen sei, aus viel zu wenig Linien besteht, um die Eliminierung der Schichtverziehung zu ermöglichen.

Es erhebt sich die Frage, ob überhaupt solche Schichtverzerrungen bei kleineren Plattenformaten merklich auftreten. Nach H. Kayser, Handbuch **1**, 639 sind solche Verzerrungen bei Gitterspektrogrammen nicht festzustellen. In der astronomischen Literatur sagt z. B. Scheiner[10]), daß die „kleinen, innerhalb der Meßgenauigkeit liegenden Verziehungen durch die Anzahl der Aufnahmen eliminiert werden können.“ Ludendorff[11]) findet systematische Verzerrungen der Randpartien von Platten im Formate 16:16 cm anscheinend infolge der Trockenstellung, während Albrecht[12]) diesem widerspricht auf Grund von Untersuchungen an kleineren Formaten und Spektrogrammen. Größere lokale und auch allgemeine, aber nicht systematische Verziehungen werden von allen Autoren beobachtet. Eine systematische Untersuchung

dieser Frage durch K. Schaum[14]) und Ph. Flörke[15]) wurde mir erst nach Abschluß meiner Messungen bekannt. Man findet hier eine Reihe weiterer Autoren angegeben. Es zeigt sich, daß neben einer systematischen Schichtverzerrung unregelmäßige Verzerrungen auftreten, die außerdem stark von der Art der Behandlung der Platte abhängen. Schaum und Flörke empfehlen daher die regelmäßige Benutzung eines aufkopierten Gitters.

Um Klarheit für meinen Fall zu schaffen, wurde der vorhin schon beschriebene Glasmaßstab auf Plattenstreifen im Formate 2,25 : 12 cm in direktem Kontakte mit der Plattenschicht, also projektionsfehlerfrei kopiert. Nach dem Entwickeln und Trocknen wurden diese Plattenstreifen unter dem Meßmikroskop wieder zur Deckung mit dem Maßstab gebracht. Falls keine Schichtverzerrung besteht, müssen alle Striche koinzidieren, was aber bei keinem Streifen der Fall war. Die Schichtverzerrung konnte also direkt gemessen werden und es ergab sich:

1. Gesamtkontraktion der Plattenschicht von etwa $^1/_{50}\,^0/_0$ ihrer Länge bei senkrechter Stellung des Plattenstreifens während des Trocknens,

2. der Verlauf der Schichtverzerrung ist kennzeichnend für die Stellung beim Trocknen und

3. die meist benutzte senkrechte Trocknungsstellung bedingt stets einen nicht linearen Verlauf der Verziehung.

Einige dieser eigenartigen Schichtverzerrungskurven sind in Fig. 9 graphisch dargestellt. Auch die 23 Röntgenspektrogramme wurden mit dem Glasmaßstab zur Deckung gebracht und bei 10 facher Vergrößerung unter einem Binokularmikroskop der Verlauf der Schichtverzerrung in Richtung und Größe abgeschätzt. Alle Platten weisen deutliche, teilweise sehr große Schichtverziehungen auf, darunter 18 Platten eine Verziehung von typisch gekrümmten Kurvenverlauf, ein Beweis, daß sie senkrechtstehend getrocknet sein müssen.

Auf Grund der Feststellung des systematischen Verlaufes der Schichtverziehung und ihres unzulässig hohen Betrages läßt sich das Ergebnis der Untersuchung in Übereinstimmung mit Schaum und Floerke so formulieren, daß die Ausmessung kleiner Platten, wie diese in der messenden Physik für viele Aufgaben verwandt werden, nicht direkt erfolgen kann. Eine solche Plattenausmessung muß ungenau sein, da die durch die Verzerrung bedingten Fehler die übrigen Meßfehler um vieles übertreffen

werden. Auch eine große Anzahl von gleichartigen Aufnahmen wird die nicht linearen Verzerrungen wegen ihres systematischen Verlaufs nicht eliminieren können. Der einzige und praktischste Ausweg aus dieser Schwierigkeit ist der gleiche, der auch in der Astrophotographie zum Ziele geführt hat, und darin besteht, daß vor der Entwicklung der Platte ein Gitter bzw. Maßstab aufkopiert

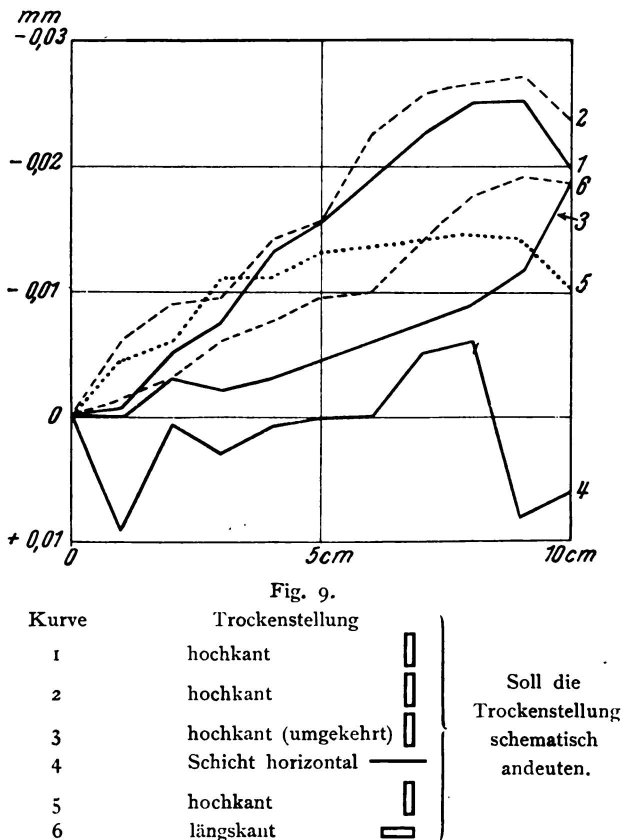


Fig. 9.

Kurve	Trockenstellung	
1	hochkant	Soll die Trockenstellung schematisch andeuten.
2	hochkant	
3	hochkant (umgekehrt)	
4	Schicht horizontal	
5	hochkant	
6	längskant	

wird, dessen Teilfehler bekannt sind. Durch Verringern der Distanzen der aufkopierten Striche lassen sich die Fehler seitens der Schichtverzerrung bis zu jeder gewünschten Genauigkeit eliminieren.

b) Fehler durch Dicke der Plattenschicht.

Eine weitere, ganz eigenartige Fehlerquelle entsteht durch den schrägen Einfall der Röntgenstrahlen in die ziemlich dicke Plattenschicht. Da bekanntlich die durch Röntgenstrahlen verursachte

Schwärzung durch die ganze Dicke der Plattenschicht gleich ist, so macht sich dieser schräge Einfall der Strahlen bei senkrechter Betrachtung der entwickelten Platte unter dem Meßmikroskop in einem linearen Intensitätsabfall beider Linienkanten bemerkbar. Diese so verursachte Verbreiterung der Spektrallinien nimmt mit dem Tangens des Einfalls- bzw. Glanzwinkels zu und ist durch nebenstehende Fig. 10 erläutert. Bei einer durchschnittlich gemessenen Schichtdicke von 15—20 μ mußte sich dieser Effekt experimentell nachweisen lassen. Eine Anzahl Probeplatten mit schönen, weiterhin nicht auffälligen Spektrallinien wurden in der Längsrichtung, also senkrecht zur Mitte der Linien und diese halbierend durchschnitten und die beiden Hälften unter einem Mikroskop so symmetrisch gegeneinander geneigt, daß die Sehrichtung für die eine Plattenhälfte in Richtung des Einfalls der Röntgenstrahlen lag. Die Verbreiterung mußte demnach, soweit sie von dieser Fehlerquelle herrührt, in dieser Hälfte kompensiert sein, in der anderen dagegen verdoppelt. Da die Plattenhälften für jede untersuchte Linienhälfte in unmittelbarer Verlängerung der anderen lag, so konnte der zu erwartende Effekt deutlich beobachtet werden. Der Schärfenunterschied der Linienkanten war einwandfrei wahrzunehmen.

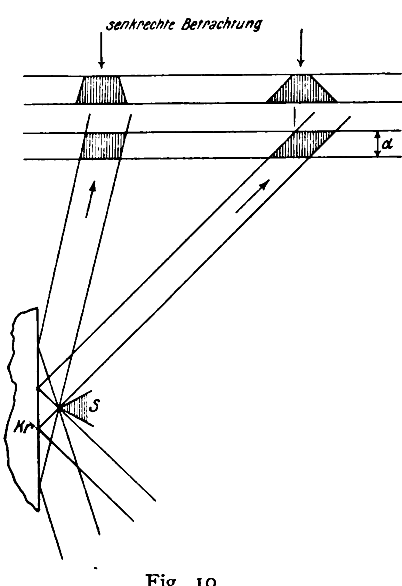


Fig. 10.

Zur Eliminierung dieser Fehlerquelle machen wir uns die Feststellung der Fadenpointierung auf $^1/_3$ Intensität nutzbar, falls man davon absieht, besonders hergestellte Platten mit sehr dünner Schicht zu verwenden. Die Messung der Schichtdicke bereitete keine Schwierigkeit, so daß hieraus und dem Glanzwinkel unter obiger Voraussetzung der Fadenpointierung eine Korrektionstabelle berechnet werden kann. Bei meinen Messungen ist diese Korrektion des Linienortes bestimmt durch die Gleichung

$$k = -\frac{2}{3} d \cdot \operatorname{tg} \varphi ,$$

worin d die Schichtdicke und φ der Glanzwinkel ist. Es ist merkwürdig, daß sich in der mir bekannten Literatur außer den älteren Arbeiten von V. Schumann kein Hinweis auf diese eigenartige Fehlerquelle findet. Bei allen Methoden, bei denen der Einfallswinkel der Röntgenstrahlen auf die Platte gleich dem Glanzwinkel bzw. nicht gleich Null ist, wird dieser Fehler auftreten und die Genauigkeit der Messungen herabsetzen, falls keine Korrektion angebracht wird. Die von Siegbahn und Leide verwandten Spektrographen für weiche und mittelharte Strahlen sind frei von dieser Fehlerquelle, da die Strahlen stets senkrecht oder fast senkrecht auf die Platte fallen. Ein weiteres Mittel zur Verringerung dieser Fellerquelle besteht in der Vergrößerung des Plattenabstandes vom Spalt bzw. Schneide, da hierdurch der prozentuale Einfluß auf die Messung infolge des für alle Abstände gleichen und konstanten Absolutwertes des Fehlers beliebig herabgesetzt werden kann.

Besprechung der Messungen.

Um die Genauigkeit der eigenen Messungen beurteilen zu können, sind sie sowohl unter sich als auch mit denen anderer Autoren zu vergleichen. Die in Betracht kommenden Fehlerquellen sind vorhin eingehend besprochen worden. Über den Vergleich der Messungen unter sich braucht auch nichts näher gesagt zu werden, da hierüber die Tabellen der Wellenlängen durch Angabe der einzelnen Meßwerte weitgehend Aufschluß geben. Eine Zusammenstellung der einzelnen Relativmessungen mit Messungen anderer Autoren ist in Tabelle 4 gegeben. Vor allem interessieren uns die Messungen von Siegbahn-Dolejsek und die von Coster, die alle nach der Braggschen Methode erhalten wurden. Eine ausgezeichnete Übereinstimmung besteht mit den Messungen von Siegbahn und Dolejsek für die Linien $FeK\alpha_1$, $CuK\alpha_2$, $CuK\beta_1$, $ZnK\alpha_1$, $ZnK\alpha_2$ und $ZnK\beta_1$, während die Linien $FeK\alpha_2$ und $FeK\beta_1$ größere Abweichungen aufweisen, die bei $FeK\beta_1$ wohl dem diffusen Charakter dieser Linie zuzuschreiben ist. Große systematische Abweichungen bestehen jedoch gegenüber den Messungen von Coster bzw. Hjalmar, insbesondere sind die Wellenlängen der L-Linien von Coster durchschnittlich 0,50 X.E. kleiner als die eigenen. Diese große Abweichung kann nur durch ein tieferes Eindringen der Strahlen in den Kristall bei der Braggschen Methode erklärt werden und einer hierdurch bedingten Linienverlagerung. Dieser Behauptung gegenüber stehen die bisherigen Feststellungen

von Siegbahn, Coster u. a., die keine Verbreiterung auffinden können. Insbesondere sagt Siegbahn in einer seiner letzten Arbeiten[13]), daß „die Linien bei Cu$K\alpha_1$ in der ersten Ordnung ganz die aus der Spaltweite zu erwartende Breite hatten". Daß die Strahlen in den Kristall eindringen und eine ziemlich große Linienverbreiterung hervorrufen, ist durch die eigenen Messungen sicher festgestellt worden. Hieraus folgt, daß auch bei der Braggschen Methode die gleiche Erscheinung auftreten muß und es fragt sich, ob nicht bei dieser Methode tatsächlich eine Verschleierung der Linienverbreiterung stattfindet, wodurch die obigen systematischen Abweichungen der Costerschen Messungen eine natürliche Erklärung finden. Die theoretisch zu erwartende Schwärzungskurve der Linien ist in Fig. 11 für beide Methoden dargestellt unter der Voraussetzung, daß sonst

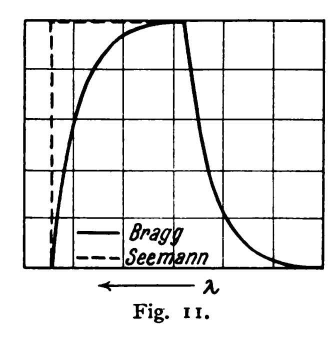


Fig. 11.

keine entstellenden Einflüsse vorhanden sind. Diese Kurven zeigen deutlich, daß bei der Braggschen Methode sich eine Verbreiterung größtenteils kompensiert und infolgedessen die Wellenlänge der Linien mit zunehmender Härte zu klein gemessen wird, daß aber bei der Schneidenmethode die langwellige Linienkante scharf und die Verbreiterung direkt meßbar ist. Die Struktur der Linien ist also ganz verschieden. Wenn die Braggschen Methode in der von Siegbahn gewählten Anordnung unbestreitbar große Vorzüge für Präzisionsmessungen hat, so steht sie hinsichtlich der Bestimmtheit der Liniendefinition, soweit es diese Erscheinung betrifft, der Schneidenmethode wesentlich nach. Ein Versuch bei ihr ebenfalls auf die Linienkante zu pointieren scheitert an der eigenartigen und ungünstigen Schwärzungskurve der Linien.

Die neueste und beste Siegbahnsche Messung $\lambda = 1537{,}30$ X.E. für die Cu$K\alpha_1$-Linie wird infolge dieses Fehlers der Braggschen Methode getrübt sein. Trotzdem wurde dieser Wert wegen der

Präzision der Messung als Normale erster Ordnung angenommen. Die Messung der Cu$K\alpha_1$-Linie durch Leide mit einem speziell für mittelharte Strahlen gebauten Spektrographen, dem die Seemannsche Lochkamerامethode zugrunde liegt, ist von dem Fehler der Verbreiterung frei, und es ist zu erwarten, daß Messungen mit diesem Apparat eine größere Wellenlänge ergeben. Es wurde tatsächlich eine Wellenlänge von 1537,44 X. E. gemessen. Daß dieser Wert richtiger als der Siegbahnsche ist, findet vielleicht eine Bestätigung durch folgendes. Leide findet mit seinem Spektrographen für Ag$K\alpha_1$ die Wellenlänge 588,16 X. E. Meine eigene Messung, die besonders sorgfältig ausgeführt wurde, ergab den Wert 588,02 X. E., der sich sehr einfach umrechnen läßt für irgendeine andere Wellenlänge der Bezugsnormalen als 1537,30 X. E. Für λ Cu$K\alpha_1$ = 1537,44 X. E. ergibt sich dann die Wellenlänge von Ag$K\alpha_1$ zu 558,17 X. E., also in Übereinstimmung mit der Messung von Leide. Hieraus folgt das m. E. nach bemerkenswerte Ergebnis, daß es nicht statthaft ist, Relativmessungen nach irgendeiner Methode ohne weiteres zu vergleichen mit Messungen, die hinsichtlich der angewandten Methode nicht einheitlich sind und, wie im vorliegenden Falle für die einzelnen Wellenlängenbereiche so grundsätzlich methodisch verschieden sind. Um dies zu ermöglichen, ist die mit der zu vergleichenden Methode gemessene Wellenlänge der Bezugsnormale gleichfalls den Berechnungen der Relativmessungen zugrunde zu legen, wie es vorhin bei den eigenen Messungen gegenüber denen von Leide geschehen ist.

Diese Überlegungen gestatten jetzt einen Rückschluß auf die systematischen Abweichungen von Coster u. a. Unter Annahme des wahrscheinlichsten Schwärzungsverlaufes der nach der Braggschen Methode aufgenommenen Linien und aus der mittels der Schneidenmethode gemessenen Linienverbreiterung muß sich diese systematische Differenz annähernd berechnen lassen. Die Verbreiterung der Linien durch Eindringen der Strahlen in den Kristall also nach kurzen Wellen hin ist gleich der Differenz der gemessenen Gesamtverbreiterung weniger der beiden durch Berechnung gefundenen Verbreiterungen infolge Durchdringens der Schneide und schrägen Einfalls der Strahlen in die Plattenschicht. Diese Verbreiterung wurde für die schärferen Linien Pt$L\alpha_1$, α_2, β_1 und Pb$L\alpha_1$ aus Tabelle 1—3 im Mittel zu 0,0254 mm bestimmt, woraus sich unter Berücksichtigung der persönlichen Einstellfehler bei Fadenpointierung auf die Linienmitte für die Braggsche Methode

bei diesen betreffenden Linien eine um 0,47 X. E. kleinere Wellenlänge berechnet. Um dieses Ergebnis mit der aus Tabelle 4 entnommenen Differenz vergleichen zu können, müssen die Wellenlängen der eigenen Messungen umgerechnet werden auf den jedenfalls richtigeren Leideschen Wert der Bezugsnormalen, da diese Messung keinen Fehler infolge Eindringens der Strahlen in den Kristall aufweisen kann. Nach dieser Umrechnung ergibt sich aus der Tabelle 4 für die betreffenden Linien eine Differenz von 0,46 X. E., die mit der vorhin berechneten von 0,47 X. E. gut übereinstimmt. Der Fehler der Siegbahnschen Messung der $CuK\alpha_1$-Linie nach der Braggschen Methode würde demnach 0,14 X. E. betragen. Diesen Berechnungen konnten selbstverständlich nur einfache und gut gemessene Linien zugrunde gelegt werden, nicht auch Linien, deren Verbreiterung größer ist, als ihrer Härte entspricht, und auf Feinstruktur beruht.

Ein Vergleich der Messungen des Sn-Spektrums mit denen von Leide ist nicht angebracht, da es sich um Relativmessungen mit Normalen 2. bzw. 3. Ordnung handelt, die naturgemäß weit weniger genau sein müssen. Weiter sind bei diesen kürzeren Wellenlängen schon größere Meßfehler zu erwarten infolge des stärkeren Durchdringens der Schneide, die in diesem Bereiche unbedingt stumpfwinkliger sein müßte.

Zusammenfassung und Schluß.

Das Ergebnis der vorliegenden Messungen läßt sich wie folgt zusammenfassen:

Die Seemannsche Schneidenmethode ist zu Präzisionsmessungen vollkommen brauchbar und ist geeignet, zusammen mit den anderen Methoden, die geplante Aufstellung eines Normalensystems von Röntgenwellenlängen zu ermöglichen. Ferner ergibt sich aus der eingehenden Untersuchung der speziellen Fehlerquellen der Schneidenmethode und dem Vergleich der eigenen Messungen mit denen anderer Autoren, daß die Braggsche Methode einen systematischen Fehler aufweisen muß, der durch das Eindringen der Strahlen in den Kristall verursacht wird, und dessen Nachweis bei der Methode selbst der direkten Beobachtung entzogen ist.

Es erhebt sich zum Schluß die Frage, ob nach der Schneidenmethode auch absolute Präzisionsmessungen ausgeführt werden können. Mit dem von mir benutzten Spektrographen ist dies nicht

möglich und auch nicht beabsichtigt. Um Wellenlängen absolut zu messen, ist das von mir angegebene Prinzip der Kristalldrehung mit der von W. Vogel eingeführten Anordnung zu vereinigen, die speziell für Absolutmessungen gedacht ist, mit der sich aber nicht die Fehler der Kristalljustierung bestimmen und nur teilweise eliminieren lassen. Ein solcher kombinierter und konstruktiv verbesserter Spektrograph wurde von Vogel und dem Verfasser entworfen. Er wird dazu dienen, die geplante Aufstellung des Normalensystems im Bonner Institut durchzuführen.

Anmerkungen.

1) W. Vogel, Z. f. Phys. **4**. 257. 1921 und Bonner Dissertation 1922.

2) A. Weber, Z. f. Phys. **4**. 360. 1921.

3) s. a. a. O.

4) M. Siegbahn, Z. f. Phys. **9**. 68—80. 1922.

5) H. Seemann, Ann. d. Phys. **51**. 391—413. 1916 u. **53**. 461—491. 1917.

6) C. Mönnichmeyer, Astr. Nachr. **162**, S. 65.

7) A. Weber, a. a. O.

8) W. Vogel, a. a. O.

9) Von mir später vorgenommene Messungen von $AgK\alpha$ in 1., 2. u. 3. Ordnung unter Benutzung eines tafelförmigen, sehr schönen Kristalls von β-Methylzimtsäure mit einer Gitterkonstanten von 13,6 A.-E. ergeben Abweichungen vom Sinusgesetz in der Größe und Richtung übereinstimmend mit der Ewaldschen Theorie. Die Versuche auf diesem Gebiete wurden jedoch nicht fortgesetzt.

10) Scheiner, Photographie der Gestirne.

11) H. Ludendorff, Publ. d. astrophys. Obs. Potsdam. Band 15, Nr. 49.

12) S. Albrecht, Astrophys. Journ. **25**. 349—360. 1907.

13) Siegbahn, Z. f. Phys. **9**. 68—80. 1922.

14) K. Schaum, Jahrb. f. Photogr. 1908, S. 1—4.

15) Ph. Floerke, Schichtverziehungen bei Gelatineplatten, Dissertation, 82 S. Marburg 1908.

Bonn, den 1. Juli 1924.

(Eingegangen am 2. Januar 1925.)

Über den latenten Schleier.

Von

Lüppo-Cramer.

Bekanntlich gibt jede hochempfindliche Trockenplatte auch einen mehr oder weniger starken sogenannten chemischen Schleier, d. h. eine Reduktion des Bromsilbers an Stellen der Schicht, die gar kein Licht erhalten haben. In der Praxis spricht man allerdings erst dann von Schleier, wenn dieser so stark ausgeprägt ist, daß man nach der Entwicklung unter normalen Bedingungen eine Schwärzung direkt erkennt. Aber auch sogenannte glasklare Platten, selbst wenig gereifte Diapositivplatten enthalten meist eine mehr oder weniger große Anzahl von Bromsilberkörnern, die ohne Belichtung durch den normalen Entwickler reduziert werden. Ein Blick ins Mikroskop beweist diese nicht allgemein bekannte Tatsache. Übrigens sieht man mikroskopisch auch ganz deutlich, daß die Schleierteilchen sich in nichts, weder in Form und Größe, noch in Farbe, von den nach vorhergegangener Belichtung reduzierten unterscheiden.[1])

Auch der latente chemische Schleier, der übrigens auch in einer früheren Mitteilung an dieser Stelle (S. 111 ff.) schon berührt wurde, stellt uns nun eine Reihe von Problemen, die für den Techniker sogar noch erheblich größeres Interesse beanspruchen als das latente Bild und die auch in wissenschaftlicher Beziehung noch schwieriger zu sein scheinen als die beim latenten Bilde auftauchenden Fragen.

Wie in vorhergehenden Arbeiten ausgeführt wurde, besteht die Reifung des Bromsilbers zu einem Teile in einer spurenweisen Reduktion durch die Gelatine.[2]) Diese soll aber nicht so weit gehen, daß das Bromsilber schon ohne vorhergehende Belichtung merklich entwickelbar wird, sondern die Reduktionsspuren sollen nur den Belichtungskeimen die Entstehung erleichtern; sie üben eine „photokatalytische“ Wirkung aus und erhöhen dadurch in sehr hohem Grade die Lichtempfindlichkeit. Reduktionskeime müssen also

unter allen Umständen bei der Reifung gebildet werden. Geht aber die Reifung über ein bestimmtes Maß hinaus, so wird die Reifungsschwelle überschritten, das Bromsilber ohne Lichtzutritt entwickelbar, die Emulsion schleiert. Dieser Übergang tritt aber innerhalb einer normalen Emulsion nicht plötzlich, d. h. nicht gleichzeitig bei allen Körnern ein. Denn da die Bromsilberemulsion nichts weniger als ein einheitliches Gebilde ist, sondern die einzelnen Kristalle nicht nur nach Größe, sondern auch nach ihrer innern Struktur, ihrem Jodsilbergehalte usw. individuell verschieden sind, so überschreiten die Körner nicht alle gleichzeitig die Reifungsschwelle, sondern die Anzahl der ohne Lichtzutritt entwickelbar werdenden Kriställchen nimmt langsam — je nach der Art der Emulsion allerdings sehr verschieden schnell — zu. Die Aufgabe des Emulsionstechnikers ist es, hier den richtigen Zeitpunkt innezuhalten, seine besondere Kunst aber besteht darin, den Aufbau der Emulsion so zu leiten, daß das mögliche Maximum der Empfindlichkeit bereits erreicht ist, ehe die Schleierbildung sich störend bemerkbar macht.

Trotz aller Erfahrung bleibt aber wohl kaum ein Emulsionsfabrikant davon verschont, gelegentlich unfreiwillig einen Schleier zu erzeugen, der ihm seine Ware unbrauchbar macht, und jeder Photographierende weiß, daß auch ab und zu Platten in den Handel kommen, die in störender Weise schleiern oder aber auch infolge von Überlagerung nachträglich schleirig geworden sind.

Die Wiederherstellung verschleierter Platten ist natürlich oft versucht worden. Man hat unter anderm Halogene, insbesondere Brom und Jod, Metallperchloride, ferner die Mischung von Bichromat und Salzsäure vorgeschlagen, aber anscheinend stets ohne einen wirklich praktischen Erfolg.[3]) Eder bemerkt hierzu (a. a. O., S. 784): „Die Platten selbst verbessern zu wollen, ist meist ein undankbares Unternehmen, weil die schleierwidrigen Mittel die Empfindlichkeit schädigen oder die Negative hart machen." Auch für die Restaurierung verschleierter Emulsionen sind allerhand Rezepte angegeben worden[4]), aber jeder Trockenplattenfabrikant hat wohl die betrübliche Erfahrung gemacht, daß alle diese Vorschriften ihren Zweck nicht erfüllen, weil sie entweder den Schleier gar nicht beseitigen, ohne gleichzeitig die Empfindlichkeit in unerträglichem Maße herabzusetzen oder aber den Schleier gar noch vermehren.

Die von Eder empfohlene schleierzerstörende Chromsäuremischung scheint zwar mit völliger Sicherheit jeden chemischen



Schleier zu zerstören, sie vermindert aber auch die Empfindlichkeit in einem so hohen Grade, daß man derartig regenerierte Platten nur in Sonderfällen noch für praktische Zwecke benutzen kann. Es ist aber auch nicht recht verständlich, warum in den Ederschen Vorschriften so hohe Konzentrationen des Oxydationsmittels vorgesehen sind. Denn die Bichromatmischungen wirken ganz zweckentsprechend, wenn man sie nur in sehr viel geringerer Konzentration benutzt und auch nicht allzulange wirken läßt. Als Vorratslösung verwendete ich 20 g Kaliumbichromat, 1 Liter Wasser, 40 ccm konz. Schwefelsäure. Eine Serie von Versuchen mit abnehmender Konzentration zeigte, daß bei einer Verdünnung dieser Lösung auf das Zehnfache, Badedauer 1 $^1/_2$ Min. und Beschleunigung der Entfernung der ziemlich schwer auswaschbaren Chromsäure durch ein zwischengeschaltetes Bad von Bisulfit ein sehr brauchbarer Effekt erzielt wurde, d. h. bei völliger Zerstörung des ursprünglich vorhandenen absichtlich durch Überdigerierung in ammoniakalischer Lösung erzeugten intensiven Schleiers erschien die Empfindlichkeit verhältnismäßig nur wenig mehr, wenn auch immerhin noch um durchschnittlich 10 Grade Eder-Hecht verringert. Auch reine zweiprozentige Bichromatlösung wirkte bei einer Badedauer von 5 bis 10 Min. auf manche Plattensorten ähnlich günstig. Bei der Verwendung der sauren Mischungen waren anfänglich ab und zu Mißerfolge zu verzeichnen, wohl weil die Chromsäure nicht immer ganz leicht zu entfernen ist. Jedenfalls wird aber die Zerstörung der Schleierkeime innerhalb einer noch flüssigen Emulsion durch Chromsäure Schwierigkeiten machen, weil die Auswaschung hier noch viel mehr erschwert ist als bei fertigen Platten.

Bei meinen Untersuchungen über die „Keimisolierung“[5]) fand ich nun, daß diese als Folge einer Adsorptionsverdrängung aufzufassende Reaktion und die daraus sich ergebende leichte Zerstörbarkeit des latenten Lichtbildes durch Agenzien, die für sich allein fast wirkungslos sind, sich auch auf den latenten Schleier in seinen mannigfachen Varianten erstreckt. Sogar die intensiven Schleier, die auf hochempfindlichen Schichten durch Wasserstoffsuperoxyd, Terpentinöldampf usw. entstehen, werden vollständig zerstört, wenn die Platte kurze Zeit in einer Mischung von z. B. Pinaflavolnitrat mit Bromammonium und Essigsäure gebadet wird. Auch Metol und Amidol können bei dieser Reaktion den Farbstoff ersetzen.

Die Zerstörung eines Schleiers würde nun allerdings nur dann einen technischen Fortschritt bedeuten, wenn die ursprüngliche Empfindlichkeit der Emulsion hierbei wenigstens annähernd erhalten bliebe. Der Verwendung eigentlicher Entwicklersubstanzen und wohl auch von Farbstoffen bei einem solchen Entschleierungsverfahren wird der Emulsionstechniker von vornherein wohl ein nicht unbegründetes Mißtrauen entgegenbringen. Sehr günstig verhält sich nun in dieser Beziehung das Paraphenylendiamin.[6])

Man löst 1 g salzsaures p-Phenylendiamin in 160 ccm Wasser und 40 ccm Normalsalzsäure. Diese Vorratslösung wird auf das Zehnfache verdünnt und die durch Überdigerierung der Emulsion verschleierte Platte darin 5 Min. lang gebadet, etwa 10 Min. in fließendem Wasser gewaschen und getrocknet. Mit diesem einfachen Verfahren ist es mir in sehr vielen Fällen gelungen, ganz intensive Schleier restlos zu zerstören, ohne daß die ursprüngliche Empfindlichkeit der Platte erheblich gelitten hätte. Auch innerhalb einer flüssigen Emulsion ließ sich auf diese Weise der Schleier zerstören.

Diese Methode der Entschleierung wurde auch mehrfach von anderer Seite günstig beurteilt. So teilte J. J. Hansma[7]) mit, daß er total verschleierte Chlorbromsilberplatten, die mindestens 12 Jahre alt gewesen seien und 10 Jahre lang in tropischem Klima gelagert hatten, in der von mir angegebenen sauren Phenylendiaminlösung vollkommen regeneriert habe. Die Empfindlichkeit sei durch die Behandlung nicht in nennenswertem Maße beeinträchtigt worden. Auch stark diffus vorbelichtete Platten restaurierte Hansma durch die Behandlung mit salzsaurem Phenylendiamin.

Bei weiteren Untersuchungen fand ich indessen, daß manche Plattensorten gegen die angegebene neue Art der Entschleierung sehr widerstandsfähig, einige sogar fast indifferent sind. In mehreren solcher Fälle wirkte aber folgende Mischung ausgezeichnet: 200 ccm salzsaures p-Phenylendiamin 1 : 1000, 800 Wasser, 10 g Bromammonium, 5 ccm Eisessig. Da sich aber auch Plattenmarken fanden, die selbst bei dieser Behandlung ihren Schleier nicht verloren, so besitzt das Verfahren keinen praktischen Wert, da man nur „individuell" wirksamen Reaktionen sein Material nicht gut anvertrauen kann. Diese unzuverlässige unberechenbare Wirkung beruht nun aber offenbar darauf, daß zwischen Schleier und Schleier ein Unterschied besteht, und dies führt zur Dis-

kussion der Frage: „Was ist denn eigentlich der latente Schleier?

Rein chemisch betrachtet ist der Schleier wohl immer Silber, ebensogut wie die Substanz des latenten Bildes, aber ebenso wie dieses infolge seines hohen Dispersitätsgrades und seiner mit einer Adsorption verbundenen Verteilung innerhalb des Bromsilberkornes Reaktionen liefert, die wir im allgemeinen bei „freiem" Silber nicht beobachten, so ist auch das Silber des Schleiers nicht einheitlicher Natur im dispersoidchemischen Sinne.

Lassen wir vorläufig einmal die speziellere Reaktion des Schleiers außer acht und wenden uns den immerhin doch sehr nahe verwandten Reaktionen des latenten Lichtbildes zu, so werden die Verhältnisse etwas leichter übersehbar. Wir nehmen also Schichten, die (praktisch) keinen latenten Schleier besitzen, wie etwa wenig gereifte Bromsilber-Diapositivplatten. Auf diesen wird die Zerstörung des latenten Lichtbildes durch die schwachsaure Phenylendiaminlösung sehr viel weiter getrieben als durch verdünnte Chromsäure. Andererseits aber wird noch verhältnismäßig hochdisperses reines Silber (kolloides Silber nach Carey Lea in Gelatine emulgiert) durch verdünnte Chromsäure (die oben angegebene Mischung auf das 20fache verdünnt), in wenigen Sekunden ausgebleicht, während die Phenylendiaminlösung hierbei überhaupt keine Wirkung erkennen läßt. Die abschwächende Wirkung einer bromsalzhaltigen Lösung von p-Phenylendiamin auf das latente Bild erweist sich auch als wesentlich stärker als die einer gleich zusammengesetzten Mischung mit Chinon, das bekanntlich in Gemeinschaft mit Bromkalium das Negativsilber direkt in Bromsilber überführt und deshalb sogar als Negativabschwächer empfohlen wurde. Phenylendiamin mit Bromsalz zusammen sind aber auch in diesem Falle wirkungslos. Verwandte Fälle wurden schon vor vielen Jahren[8]) sowohl beim Negativentsilberungsrückstand, wie beim direkt sichtbaren und latenten Bilde von mir beobachtet: In all diesen Fällen gelang eine Zerstörung dieser an sich gegen Oxydationsmittel recht beständigen Absorptionsverbindungen mit Leichtigkeit, wenn außer dem Silberlösungsmittel noch ein geeignetes Agens vorhanden war, das das adsorbierende oder adsorbierte Halogensilber usw. zu lösen und damit dessen Schutzwirkung aufzuheben imstande war.

Die zerstörende Wirkung oxydierender oder halogenisierender Agenzien auf das latente Lichtbild läuft also durchaus nicht mit

ihrer Wirkung auf freies Silber parallel, sondern die bildkeimzerstörende Wirkung ist in noch höherem Grade als von dem Oxydationspotential des eigentlichen Silberlösungsmittels davon abhängig, daß die Keime durch eine geeignete Adsorptionsverdrängung auch genügend isoliert und dadurch reaktionsfähig werden.

Andererseits ist nun aber natürlich ein keimisolierendes Agens ohne Wirkung auf „freies" Silber, und die Mischungen von Farbstoffen usw. mit schwachen Säuren oder Halogensalzen greifen daher auch das Silber nicht an, wenn es nicht genügend mit Halogensilber sozusagen verdünnt ist und infolgedessen seine feine Verteilung beibehält. Dieser für eine Zerstörung durch derartige Agenzien ungünstige Fall mag nun unter Umständen beim latenten Schleier vorliegen. Deuten auch einige normale Schleierreaktionen darauf hin, daß der Schleier wenigstens zum Teil wohl ebenso leicht einem chemischen Angriffe zugänglich ist wie ein Teil des latenten Bildes, so kann man sich doch vorstellen, daß nach der Beendigung oder Übertreibung des Reifungsprozesses, besonders in Gegenwart des bromsilberlösenden Ammoniaks, das Reduktionskeimsilber sich zum Teil auch außerhalb des eigentlichen Adsorptionsbereiches des Bromsilbers, also mehr im „freien" Zustande, vorfindet. Es ist natürlich unmöglich, in einer bestimmten Emulsion derartige Verhältnisse vorher irgendwie zu übersehen, es scheint mir aber, daß man das erwähnte abweichende Verhalten verschiedener Emulsionen gegen die Entschleierung durch Phenylendiaminlösung auf diese Weise wenigstens dem Verständnisse näherbringen kann.

Bietet also schon das Verständnis des gewöhnlichen latenten Schleiers große Schwierigkeiten, so werden diese noch gehäuft bei einer Reihe von weiteren Erscheinungen, die man zweckmäßig als sekundäre latente Schleier bezeichnet. K. Schaum[8]) sagte vor Jahren einmal mit Recht, daß es kein komplizierteres physikochemisches System gäbe als die photographische Platte und bemerkte gelegentlich auch, daß es eigentlich leichter sei, anzugeben, was nicht auf die Bromsilberschicht reagiere als umgekehrt alle Agenzien und Energiearten aufzuzählen, die das Bromsilber entwickelbar machen. Rutherford soll energisch die Ansicht vertreten haben[9]), daß die photographische Platte ein zwar empfindliches, aber unsicheres Kriterium bei der Erforschung der Radioaktivität sei und daß vor allem eine erweiterte Kenntnis der Ur-

sachen, welche die Schwärzung der Platte hervorrufen, erforderlich sei, um ein an sich sehr bequemes Mittel auch weiter verwenden zu können.

Alle latenten Eindrücke auf die Platte nun, die nicht nachweislich auf strahlende Energie zurückgeführt werden können, aber in normaler Weise entwickelbar sind, gehören in das Gebiet der sekundären Schleier. Einzelne Wirkungen dieser Art sind ohne weiteres verständlich, so die des Schwefelwasserstoffes oder des Phosphorwasserstoffes, die zur Bildung von Schwefel- bzw. Phosphorsilberkeimen führen, welche übersättigte Silberlösung bei der Entwicklung noch wesentlich leichter auslösen als Silberkeime.

Bei einer weiteren Reihe von schleiernd wirkenden Agenzien sind die Meinungen darüber geteilt, ob es sich nicht um Strahlungserscheinungen handeln könnte, so bei der Reaktion des Wasserstoffsuperoxydes, des Ozons und damit der Terpene und der photechischen Reaktion. Bei der schleiernden Wirkung der Neutralsalze, die nur beim Eintrocknen der Schicht mit recht konzentrierten Lösungen stattfindet, kann es sich um Triboluminescenz handeln; auch die Wirkung des scherenden Druckes ist als solche aufgefaßt worden. Ferner wird die verschleiernde Wirkung bestimmter Entwicklerlösungen bei gesteigertem Luftzutritt, der sogen. Luftschleier als Luminescenz gedeutet, und da diese Luftschleierbildung durch Kupfersalze enorm beschleunigt wird und eine Verschleierung durch Kupfersalze auch tatsächlich nur bei starkem Luftzutritt zum Entwickler erfolgt, so müßte man die Verschleierung durch Kupfersalze auch indirekt auf Lumineszenz zurückführen. Selbst die verschleiernde Wirkung der Säuren auf (alkalisch gereifte) Bromsilberschichten ist einer Neutralisationslumineszenz zugeschrieben worden. Wenn die Zurückführung der genannten Reaktionen auf Lumineszenz berechtigt wäre, so würden diese Wirkungen nicht zu den Varianten des Schleiers gehören, sondern natürlich in die Rubrik des latenten Lichtbildes fallen.

Sehr interessant ist auch die Schleierbildung durch Farbstoffe, die sowohl für die Sensibilisierung wie für die Desensibilisierung auch von großer praktischer Bedeutung ist. Bei den meisten dieser Schleierreaktionen spielt wieder die Art der Emulsion eine beträchtliche Rolle, so daß man sie zu den „individuellen“ rechnen muß. Voraussetzung für viele der sekundären Schleierreaktionen

scheint das ursprüngliche Vorhandensein von Reduktionskeimen in der Schicht zu sein; die Schleierbildung erfolgt bei ganz ungereiften Schichten meist überhaupt nicht und bleibt auch oft aus, wenn man die hochgereiften Schichten mit Silberlösungsmitteln von den ursprünglichen Keimen befreit. Die Lumineszenztheorie führt in diesen Fällen das Ausbleiben des Schleiers berechtigterweise darauf zurück, daß die Empfindlichkeit für die Lumineszenzstrahlen mit der für das gewöhnliche Licht parallel laufe, also auch von Reduktionskeimen günstig beeinflußt werde. Von weiteren schleiernden Agenzien sind noch das Hypophosphit, das Arsenit und das Zinnchlorür besonders hervorzuheben, auch wäre noch der Randschleier als Variante zu erwähnen.

Gehen wir nach dieser kurzen Übersicht über die verschiedenen Ursachen eines sekundären Schleiers zu deren Besprechung im einzelnen über, so scheint für die Lumineszenzwirkung einiger der oben angedeuteten Fälle die kürzlich von E. Fuchs[10]) entdeckte Tatsache von Bedeutung zu sein, daß Desensibilisatoren diese Art von Schleierbildung verhindern. Fuchs beobachtete zunächst, daß die auch aus andern Gründen von ihm gefolgerte Annahme, der durch Oxydation bestimmter Entwicklerlösungen an der Luft entstehende Luftschleier sei auf eine Lumineszenzstrahlung zurückzuführen, auch dadurch wahrscheinlich gemacht wird, daß die Luftschleierbildung durch Zusatz von Desensibilisatoren zum Entwickler vollständig vermieden wird. In einer eigenen Nachprüfung und Erweiterung der Fuchsschen Arbeit konnte ich die Hauptergebnisse dieses Forschers bestätigen.[11])

Fuchs hatte nun auch weiter gefunden, daß die Schleierreaktion des Wasserstoffsuperoxyds durch desensibilisierende Farbstoffe verhindert wird und damit der u. a. auch neuerdings wieder von Sheppard und Wightman[12]) geäußerten Anschauung, die Peroxydreaktion sei als Lumineszenzstrahlung aufzufassen, eine neue Stütze gegeben.

Ich war anfänglich selbst geneigt, aus der von Fuchs entdeckten Gegenwirkung der Desensibilisatoren auf die Peroxydverschleierung dieselbe Folgerung zu ziehen wie Fuchs. Als ich dann aber fand, daß auch die Verschleierung der Platte durch Säuren aller Art an einer Imprägnierung der Schicht mit desensibilisierenden Substanzen scheitert, da wurde mir doch der allgemeine Rückschluß von einer Desensibilisierung auf vorhandene Lumineszenzstrahlung einigermaßen bedenklich.

Die Verschleierung gereifter Bromsilberemulsionen durch Säuren ist, wie schon in einer früheren Mitteilung[13]) kurz erwähnt wurde, insofern auch eine „individuelle“ Reaktion, als anscheinend nur solche Schichten überhaupt oder wenigstens einigermaßen durchgreifend auf Säuren mit Schleierbildung reagieren, die nach dem Ammoniakverfahren hergestellt sind, während die in neutraler event. ganz schwach saurer Lösung gereiften Siedeemulsionen nur dann auf saure Agenzien reagieren, wenn sie zuvor mit Alkali oder Ammoniak behandelt und dann allerdings auch wieder gründlich gewaschen wurden. Fuchs[14]) hat nun die Vermutung ausgesprochen, daß die Verschleierung gerade nur der mehr oder weniger alkalischen Bromsilberschichten durch Säuren darauf beruhen könnte, daß bei der Säurewirkung die Spuren von Alkali in der Schicht neutralisiert würden, und somit eine Neutralisationslumineszenz auftreten könnte. Die Richtigkeit dieser Vermutung ist aber von vornherein nicht sehr wahrscheinlich. Denn zunächst ist nach M. Trautz[15]) eine Neutralisationslumineszenz in homogenen flüssigen Lösungen bisher überhaupt noch nicht beobachtet worden. Die in den fraglichen Schichten zurückgebliebenen Spuren von Alkali könnten zudem wohl nur ganz minimal sein. Ich habe überdies auf folgende Weise einen experimentellen Entscheid in dieser Frage herbeizuführen gesucht.[16])

Würde es sich bei der Verschleierung schwach alkalischer Bromsilbergelatineschichten durch Säuren tatsächlich um eine Neutralisationslumineszenz handeln, so sollte man doch annehmen, daß auch bei einer Neutralisation der Schicht in umgekehrter Richtung, d. h. bei der Behandlung zuerst angesäuerter Schichten mit Alkali eine solche Lumineszenz und damit Schleierbildung auftreten würde. Dies ist aber nicht der Fall und die von Fuchs angedeutete Möglichkeit einer Neutralisationslumineszenz scheint mir daher nicht vorzuliegen.

Fragt man nun, worauf denn die entscheidende Wirkung der Alkalivorbehandlung der Schicht auf die nachherige Säurereaktion beruhen mag, so ist die bereits in meinen Ausführungen über die „Keimaktivierung“ des latenten Lichtbildes[17]) versuchte Deutung als Peptisation der Reifungskeime auch hier sehr naheliegend. Denn alle Reaktionen deuten darauf hin, daß die Schleierbildung durch Säuren eine Vorstufe der Keimzerstörung ist, eine durch viele Versuche gestützte Auffassung, die ich in einer Arbeit: „Schleierbildung und Keimzerstörung“[18]) kürzlich erneut

diskutiert habe. Für dieses Stadium des chemischen Angriffes durch schwache Säuren aber ist der hohe Dispersitätsgrad der Reifungskeime, wie er durch Peptisation erzielt wird, bzw. bei Ammoniakemulsionen wahrscheinlich schon von vornherein vorhanden ist, Voraussetzung. Die a. a. O. von mir beschriebenen Versuche zeigen in ihrer Gesamtheit nicht nur, daß die Verschleierung durch Säuren usw. Oxydationsvorgänge und die Vorstufe einer völligen Keimzerstörung sind, sondern auch, daß gerade die teilweise Wiederüberführung der Reduktionskeime in Photobromid die stärkste Wirkung in dieser Richtung hat.

Selbstverständlich kann durch die Überführung eines Teiles der Schleierkeimsubstanz in lösliches Silbersalz oder in Photobromid die absolute Menge an Keimsubstanz nicht vermehrt werden, sondern sie muß im ersteren Falle (bei der Wiederreduktion des vorübergehend in lösliches Silbersalz übergeführten Silbers) gleich bleiben und im zweiten Falle sogar abnehmen. Aber wie bei so vielen photographischen Reaktionen kommt es auch hier nicht so sehr auf die Gewichtsmenge wie auf die spezifische Oberfläche des Keimmaterials und seine Verteilung an.

Man kann sich nun sehr wohl vorstellen, daß bei der Einwirkung von silberlösenden bzw. oxydierenden Agenzien auf die Keimsubstanz sich vorübergehend ein an der Kornoberfläche adsorbiertes, leicht reduzierbares Silbersalz bildet, dessen Silber nach seiner erneuten Bildung zu Beginn der Entwicklung infolge einer größeren Oberfläche auch eine größere Wirkung bei der Auslösung des Hervorrufungsprozesses entfaltet als vorher. Wir haben unter diesen Umständen dieselbe Art von Verschleierung, wie sie nach dem Zusatze überschüssigen Silbernitrates zur Emulsion auftritt. Diese Erklärung der Verschleierung wurde schon vor längerer Zeit[19]) von mir gegeben und die Reaktion als „Schleierkeimanätzung“ bezeichnet. Auch W. Clark[20]) schließt sich neuerdings in einer Arbeit über die Wasserstoffsuperoxydreaktion, in der er allerdings im übrigen einen andern Standpunkt einnimmt als ich, meiner Auffassung der schleierbildenden Wirkung der Säuren an. Im übrigen muß ich auf die zitierte Abhandlung in der „Camera“ verweisen.

Kann man also die Wirkung einer Alkalivorbehandlung der Emulsionsschicht auf die Verschleierung durch Säuren auf eine leichtere chemische Angreifbarkeit der peptisierten Keime zurückzuführen, so fragt es sich noch, in welcher Weise denn die Säure-

wirkung durch die desensibilisierenden Farbstoffe verhindert werden kann. Auch hier ist eine restlose Erklärung nicht gar einfach und vielleicht zurzeit überhaupt noch nicht in befriedigender Weise zu geben, da wir über die Wirkungsart der Desensibilisatoren noch keine sichere Erkenntnis besitzen. Solange wir aber keinerlei andere, geschweige denn bessere Erklärung für die Wirkung der desensibilisierenden Agenzien haben, möchte ich meine Auffassung der Desensibilisatoren als schwach oxydierend wirkender Agenzien trotz mancherlei (auch eigener) Bedenken doch nicht aufgeben. Ich habe meine Anschauung hierüber in einer Anzahl von Arbeiten[21]) vertreten, auf die ich verweisen muß, und möchte nur auf zwei neuere Stützen der Oxydationstheorie der Desensibilisierung besonders aufmerksam machen.

Das gewöhnliche Negativsilber wird durch Desensibilisatoren, wie Janusgrün B und Methylenblau in Gegenwart von Thiosulfat, Rhodansalz oder Cyankalium bei saurer Reaktion direkt analytisch nachweisbar in Lösung gebracht.[22]) Ferner wirken die Leukobasen derselben Farbstoffe, die starke Desensibilisatoren sind, nicht mehr empfindlichkeitsverringernd.[23]) Diese Tatsachen scheinen mir doch ziemlich eindringlich dafür zu sprechen, daß die Desensibilisatoren als oxydativ wirkende Agenzien nicht nur gegen die Entstehung der Belichtungssilberkeime wirken, sondern unter besonders günstigen Bedingungen auch fein verteiltes Silber angreifen und damit dessen normale Reaktionen in der photographischen Schicht verhindern können. Da nun nachweislich alle oben berührten Arten von sekundärem Schleier schon ursprünglich in der Schicht vorhandene Silberspuren zur Voraussetzung ihrer Entstehung haben, so ist der Einfluß der keimzerstörenden Desensibilisatoren eigentlich nicht unverständlich. Wichtig sind in dieser Beziehung auch meine Versuche über die Desensibilisierung entkeimter Platten[24]), aus denen doch hervorzugehen scheint, daß durch die Desensibilisatoren in erster Linie auch die Reifungsreduktionskeime angegriffen werden.

Faßt man mit Fuchs die Wirkung einiger schleiernder Agenzien als Lumineszenzwirkung auf, so kann man zwar verstehen, daß die gewöhnlichen sehr lichtempfindlichen Trockenplatten auch stark auf jene Eindrücke reagieren, während sehr wenig gereifte Schichten wie Diapositivplatten überhaupt intakt bleiben, denn bei Annahme der Lumineszenztheorie müßte sich ja ein vollständiger Parallelismus mit der Lichtwirkung ergeben. Die starke Wirkung einer vor-

herigen Peptisation der Keime läßt sich aber durch die Lumineszenztheorie nicht erklären, nicht nur nicht bei der Verschleierung durch Säuren, sondern auch nicht bei der als Tribolumineszenz deutbaren Verschleierung beim Eintrocknen mit Neutralsalzen[25]), denn die Wirkung einer Peptisation auf die normale Lichtempfindlichkeit ist verhältnismäßig unbedeutend. Zudem ist ein wirklicher Parallelismus in der Wirkung der als lumineszierend angenommenen Agenzien mit der normalen Lichtempfindlichkeit offenbar gar nicht einmal vorhanden. Denn ich fand zahlreiche Emulsionen, die bei viel geringerer Empfindlichkeit gegenüber einer andern eine viel höhere Empfindlichkeit gegenüber der Schleierbildung durch Säuren, H_2O_2 und Neutralsalze zeigten, auch wenn beide Arten von Schichten vorher peptisiert worden waren. Selbst die durch Kupferionen katalysierte Luftschleierbildung fand ich mehrfach viel intensiver auf Plattensorten, die gegen die gewöhnliche Lichtwirkung um 20—30° E.-H. weniger empfindlich waren als andere. Auch hier scheint es mehr auf die Dispersität, Quantität und Verteilung der Reduktionskeime anzukommen, was ja durchaus nicht ganz parallel mit der Lichtempfindlichkeit zu laufen braucht.

Gegenüber dem Bestreben, die Verhinderung der Schleierreaktionen durch Desensibilisatoren darauf zurückzuführen, daß es sich hierbei um Strahlungseffekte handele, möge auch noch darauf hingewiesen werden, daß die von mir versuchte Deutung wenigstens eines Teiles jener Schleierarten als Folge rein chemischer Reaktionen den Vorzug hat, nicht nur eine bloße Parallele mit der Lichtwirkung herzustellen, wobei die Natur der Desensibilisation unerörtert bleibt, sondern beide Erscheinungskomplexe auf eine gemeinsame tiefer liegende chemische Ursache zurückzuführen. Schließlich sei auch schon hier erwähnt, daß auch die später noch zu besprechenden Schleierbildungen infolge einer Behandlung der Platte mit Arsenit und unter bestimmten, noch nicht genügend geklärten Bedingungen auch mit Zinnchlorür durch desensibilisierende Farbstoffe stark beeinträchtigt werden[26]), was wieder sehr wohl zu verstehen ist, wenn man die chemische Wirkung der oxydierend wirkenden Farbstoffe auf das höchstdisperse Silber als Ursache der Reaktion unterstellt, während man doch unmöglich in all diesen verschiedenartigen Fällen einfach Lumineszenzerscheinungen annehmen kann.

Ein besonders schwieriges Kapitel ist die Schleierbildung durch Farbstoffe, die auch in der Praxis eine große Rolle spielt, über

deren Ursache aber noch nichts Sicheres bekannt ist.[27]) Schleierbildende Farbstoffe finden sich sowohl unter den Sensibilisatoren wie unter den Desensibilisatoren; soviel aber bisher bekannt geworden ist, wirken ausschließlich basische Farbstoffe schleierbildend. Dies könnte damit im Zusammenhang stehen, daß basische Farbstoffe nicht nur das normalerweise negativ geladene Silbersol ausflocken[28]), sondern auch das gleichsinnig geladene Solgemisch von Bromsilber und Silber unter Bildung von regelrechtem Photobromid koagulieren.[29]) Da die Bildung von Photobromid eine wesentliche Voraussetzung für den Prozeß der chemischen Entwicklung ist[30]), so könnte man sich die Schleierbildung sowohl wie die Entwicklungsbeschleunigung durch basische Farbstoffe durch eine derartig begünstigte Photobromidbildung erklären.

Die Schleierbildung durch basische Farbstoffe scheint im allgemeinen nicht abhängig davon zu sein, welcher Entwickler zur Anwendung kommt, während die Entwicklungsbeschleunigung des latenten Bildes durch Farbstoffe in prägnanter Weise nur dann auftritt, wenn man mit Hydrochinon hervorruft.[31]) Auch die Entwicklungsbeschleunigung durch Zusatz von Neutralsalzen zum Entwickler[32]) zeigt sich ausgeprägt nur bei Verwendung von Hydrochinon. Da diese Eigenart des Hydrochinonentwicklers aber nicht zutage tritt, wenn durch Fernhaltung von Sulfit der alkalischen Lösung die Gelegenheit geboten wird, Oxydationsprodukte zu bilden, die Farbstoffen nicht ganz unähnlich wirken[33]), so läßt sich die Eigentümlichkeit des normalen stets sulfithaltigen Hydrochinonentwicklers auch darauf zurückführen, daß ihm jene Oxydationsprodukte im allgemeinen fehlen. Manche Arten von Schleierbildung unter ganz bestimmten Verhältnissen treten übrigens auch in ausgesprochener Weise nur dann auf, wenn in Hydrochinon entwickelt wird.[34]) Recht rätselhaft sind auch die Schleierbildungen gerade in Gegenwart des sonst schleierwidrigen Phenosafranins im Neolentwickler in Gegenwart von Mangan und Eisensalzen.[35])

Da die Farbstoffe, wie bereits in einer früheren Mitteilung[36]) ausgeführt wurde, in größerer Konzentration auch Schutzwirkungen ausüben, insofern als sie nicht nur die auf Kornvergrößerung beruhende Reifung des Bromsilbers, sondern auch die Reduktionskeimbildung verlangsamen, sie andererseits unter Umständen aber auch die Entwicklung und die Schleierbildung bei dieser verzögern können, so ist es zweckmäßig, die doch offenbar mit diesen Erscheinungen in einem Zusammenhang stehende

Schleierbildung durch Farbstoffe in einem besonderen Kapitel über die mannigfaltige Wirkung der Farbstoffe auf den Entwicklungsvorgang im allgemeinen weiter zu erörtern.

In den klassischen Untersuchungen von Carey Lea über die Photohaloide[37]) spielte die Wirkung des Hypophosphites auf die Silberhaloide eine große Rolle, denn Lea selbst glaubte[38]), daß diese Reaktion ihn in den Stand gesetzt habe, das große Geheimnis des latenten Bildes einigermaßen zu enthüllen. Ich stellte demgegenüber fest[39]), daß die von dem sonst in jeder Weise so zuverlässigen Carey Lea angestellten Versuche mit Hypophosphit nicht reproduzierbar sind und daß insbesondere die Löslichkeit der Silberhaloide in Hypophosphit, die später auch von Perley[40]) behauptet worden war und die ebenfalls von mir nicht bestätigt werden konnte, anscheinend auf eine Verunreinigung des von Lea und Perley benutzten amerikanischen Hypophosphits durch Thiosulfat zurückzuführen sei. Diese Vermutung wurde von W. D. Bancroft[41]) experimentell bestätigt und die sekundären Schleier, die durch die Behandlung der Platte mit Hypophosphit entstehen, verlieren damit wenigstens in bezug auf die Bromsilbergelatine an Interesse.

Neuerdings spielt in der englischen und amerikanischen Fachliteratur die Reaktion arsenigsaurer Salze auf die photographische Platte eine große Rolle, indem verschiedene Autoren übereinstimmend der Ansicht sind, daß die Arsenite in ähnlicher Weise auf das Bromsilber wirken wie die strahlende Energie, d. h. sekundären latenten Schleier erzeugen. Besonders W. Clark[42]) hat sich eingehend mit dieser Materie befaßt, doch zeigte der Verfasser in zwei Abhandlungen[43]), daß Clark von falschen Voraussetzungen ausgeht, wenn er aus der Arsenitreaktion wichtige Schlußfolgerungen für das latente Bild zieht.

Die Arsenitreaktion besteht offenbar nur darin, daß dieses Salz leicht zersetzliche Komplexverbindungen mit dem Bromsilber bildet, die bei der Entwicklung unter intermediärer Silberkeimbildung die Reduktion des Bromsilberkornes beschleunigen. Clarks Hauptargument für seine Auffassung, daß das gewöhnliche käufliche Natriumarsenit mit dem Bromsilber keinen Komplex bilde und daher meine Deutung der Reaktion nicht richtig sei, ist inzwischen durch Untersuchungen von S. E. Sheppard, E. P. Wightman und A. P. H. Trivelli[44]) als hinfällig erwiesen worden. Den Arseniten ähnlich wirken sehr stark verdünnte Lösungen von Zinnchlorür.[45])

Zum Schluß möge noch kurz die Erscheinung des Randschleiers erwähnt werden. Es ist klar, daß alle Einflüsse, die beim Lagern von Trockenplatten sich geltend machen können, am ersten an den Rändern der Platte auftreten, schädliche Dämpfe und Gase, etwaige Säuren usw. im Packmaterial wirken hier natürlich zuerst. Bei sehr alten Platten beobachtet man bisweilen sogar direkt schon, d. h. ohne Entwicklung, einen dunklen Rand, der oft mehr oder weniger metallisch glänzend ist. Erfahrungen über ein ähnliches Verhalten von Schichten aus kolloidem Silber oder auch von Silberspiegeln machen es wahrscheinlich, daß in solchen Fällen manchmal Spuren von Schwefelwasserstoff Schwefelsilber gebildet haben können.

Wenn nun auch bisher anscheinend noch keine entscheidenden Versuche darüber angestellt worden sind, wie sich Platten bei sehr langer Aufbewahrung halten, wenn man durch geeignete Vorsichtsmaßregeln, etwa durch Einschmelzen in Glas, jede schädliche Einwirkung von außen fernhält, so kann doch kaum für jede Art von Randschleier die Außenwelt verantwortlich gemacht werden. Bei den oben erwähnten Fällen von Randschleierbildung erstreckt sich der Schleier nicht nur auf die Gußränder, sondern oft ebenso weitgehend auf die Schnittränder, während das, was man gemeiniglich Randschleier nennt, bekanntlich vorwiegend nur an den Gußrändern auftritt.

Für diese Erscheinung hat zuerst B. Homolka[46]) eine einleuchtende und höchstwahrscheinlich auch zutreffende Erklärung gegeben. Homolka kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebnis, daß der an den Gußrändern auftretende Randschleier daher rührt, daß beim Trocknen der Platten die Spuren von löslichem Bromsalz in der gallertartigen Emulsionsschicht von den zuerst trocknenden Rändern, die ja immer etwas dünner sind als der übrige Teil der Platte, nach der Mitte zu diffundieren. Die Ränder bleiben also frei von Bromsalz, während der Hauptteil der Schicht diese Bromsalze enthält. Das Bromsalz wirkt aber gegen die Verschleierung bei der langsamen Selbstreduktion der Bromsilbergelatine wie die Bromide im Entwickler; der ganz bromsalzfreie Rand wird daher ungleich eher verschleiert als das Innere.

Ist also im allgemeinen auch die Entstehung des Randschleiers wohl auf innere Vorgänge in der Schicht zurückzuführen, so wird doch natürlich der an sich weniger widerstandsfähige Gußrand der

Platte auch besonders empfindlich gegen die mannigfachen äußeren Einflüsse sein. Die räumliche Ursache einer stärkeren Wirkung äußerer Einflüsse an den zugänglicheren Rändern wird also durch die inneren Verhältnisse in der Schicht unterstützt.

Literatur.

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1915, S. 105.
2) Diese Zeitschr. **23**. 84. 1924.
3) I. M. Eder, Handb. d. Photogr. III. S. 90 u. 134 (1903).
4) Eder, a. a. O., S. 90 u. 132.
5) Diese Zeitschr. S. **23**. 125. 1925. daselbst weitere Literatur.
6) Näheres Phot. Industrie 1923, Nr. 25/26, später Phot. Rundschau, 1923, S. 165.
7) Focus 1923, Nr. 17.
8) K. Schaum, Diese Zeitschr. **6**. 372. 1908.
9) C. Dombrowsky, Inaug.-Diss. Leipzig 1908.
10) E. Fuchs, Phot. Ind. 1924, Nr. 3/4 u. 5/6.
11) Lüppo-Cramer, „Über den Luftschleier", Die Photogr. Stäfa-Zürich, 1924, Nr. 10.
12) Journ. Franklin Instit. 1923, S. 337.
13) Diese Zeitschr. **23**. 128. 1925.
14) Phot. Ind. 1924, S. 649.
15) M. Trautz, Privatmitteilung.
16) Phot. Ind. 1924, Nr. 50.
17) Diese Zeitschr. **23**. 129. 1925.
18) Camera (Luzern), 3. Jahrg., Nr. 1, 1924.
19) z. B. Phot. Ind. 1914, Nr. 10.
20) Brit. Journ. of Phot., Dez. 1923.
21) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1922, Nr. 35; Transact. Faraday Soc. No. 56 Vol. XIX, Part. 2, Nov. 1923, p. 389 u. f.
22) Phot. Ind. 1923, Nr. 45/46.
23) Lüppo-Cramer, Die Photogr. Stäfa-Zürich 1925, S. 1; auch Phot. Industrie 1925, Nr. 3.
24) Camera a. a. O.
25) Phot. Ind. 1923, Nr. 50; Phot. Korr. 1916, S. 232.
26) Phot. Ind. 1924, Nr. 46.
27) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1916, S. 113, 323, 410; Kolloid-Zeitschr. **18**. 163. 1916; **19**. 17. 1916; Phot. Korr. 1916, S. 232; Phot. Rundschau 1916, S. 221, „Negativentwicklung bei hellem Lichte". 2. Aufl. Leipzig, Ed. Liesegangs Verlag (M. Eger) 1922, S. 161 u. f.
28) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. 2. Aufl. Dresden 1921, S. 59
29) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1922, Nr. 1.
30) Lüppo-Cramer u. R. E. Liesegang, Kolloid-Zeitschr. **9**. 290; Eders Jahrb. 1912, S. 18.

31) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. **18**. 163. 1916, „Negativentwicklung" usw., S. 91.
32) Kolloid-Zeitschr. **15**. 164. 1914.
33) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung, S. 91.
34) Lüppo-Cramer, Die Photogr. Stäfa-Zürich 1921, Nr. 3.
35) „Negativentwicklung", S. 165.
36) Diese Zeitschr. **23**. 137. 1925.
37) Kolloides Silber u. d. Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908.
38) a. a. O., S. 49.
39) Phot. Korr. 1911, S. 312.
40) Journ. of Physical Chemistry **13**. 648. 1909.
41) Journ. of Physical Chemistry **14**. 295. 1910.
42) Photogr. Journ., Mai 1923 u. Nov. 1923.
43) Phot. Ind. 1923, Nr. 35/36; 1924, Nr. 46.
44) Journ. Franklin Instit. 1924, S. 629 u. f.
45) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1924, Nr. 46.
46) B. Homolka, Phot. Korr. 1905, S. 550.

Eingegangen am 22. Januar 1925.

Bücherbesprechungen.

Georg Bredig, Denkmethoden in der Chemie. Karlsruher Rektoratsrede. 54 S. Leipzig 1923, J. A. Barth.

In geistvoller Weise schildert der Verf. die Gefügelehre (Anatomie) und die Kräftelehre (Physiologie) der Materie; die Hauptzüge der geschichtlichen Entwicklung dieser Forschungsgebiete werden klar herausgearbeitet, die Erkenntnisse bis zu den letzten Errungenschaften (Atom- und Valenzlehre im Licht der Elektronentheorie, Kristallbaulehre, moderne Ziele der chemischen Dynamik und Energetik, sp. der Photochemie) durchgeführt. Die Aufgaben des Chemikers, des Ingenieurs und des Wirtschaftsgeographen werden von einheitlichem Gesichtspunkt der Kulturforderungen aus dargelegt. Den Schluß bilden warmherzige Ausführungen über die Notwendigkeit des Zusammenarbeitens der verschiedenen Völker, Ausführungen, die man erst richtig würdigen wird, wenn die noch herrschende, nur zu begreifliche Leidenschaftlichkeit sich geklärt und die Überzeugung sich durchgerungen haben wird, daß Verständigung und geistige Gemeinschaft mit fremden Nationen sich sehr wohl mit der selbstverständlichen Liebe zum eigenen Volk und Vaterland vereinigen läßt.

K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

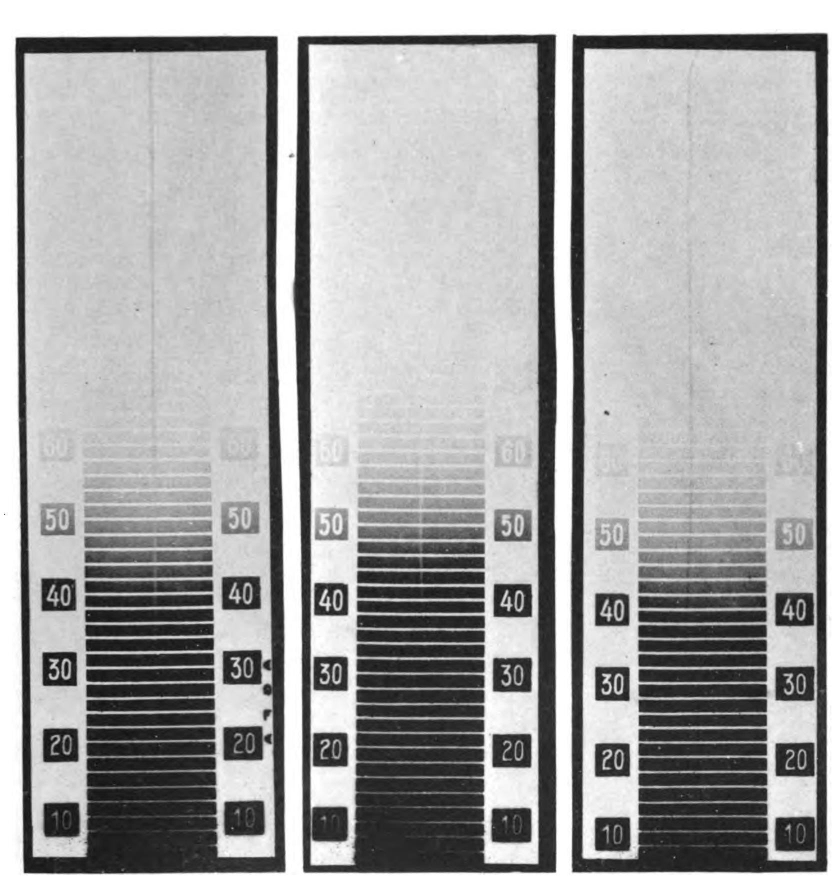


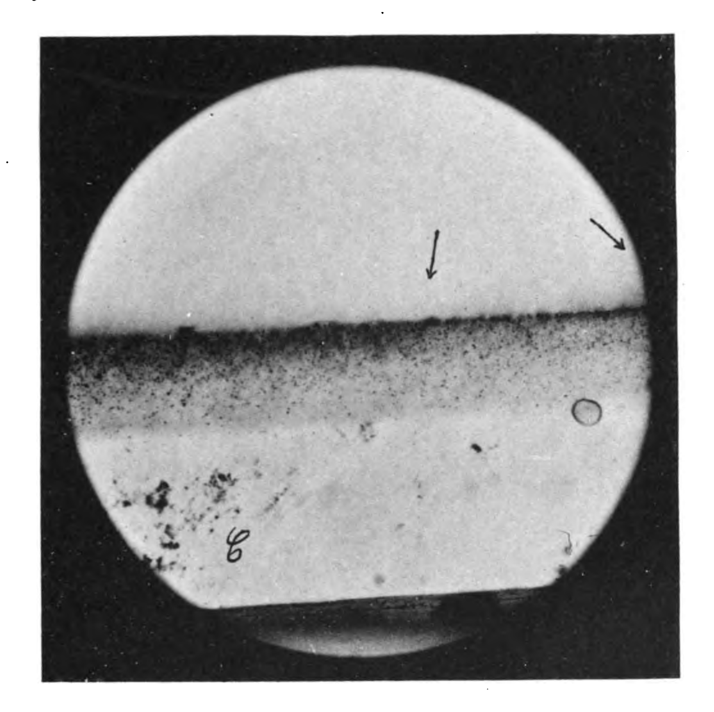
Fig. 1.
Scherende Schrammung, danach Belichtung.

Fig. 2.
Druck ohne Scherung, danach Belichtung.

Fig. 3.
Belichtung, danach scherende Schrammung.

Peter Wulff.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.



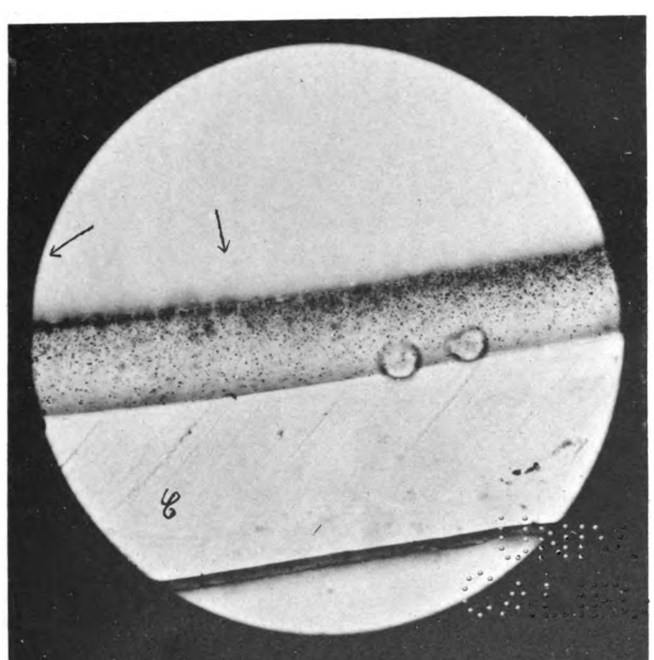


Fig. 4 und 5. Dünnschnitte durch eine vor der Belichtung mit Scherung erzeugte Schramme. (Vergr. 180 ×.)

Peter Wulff.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

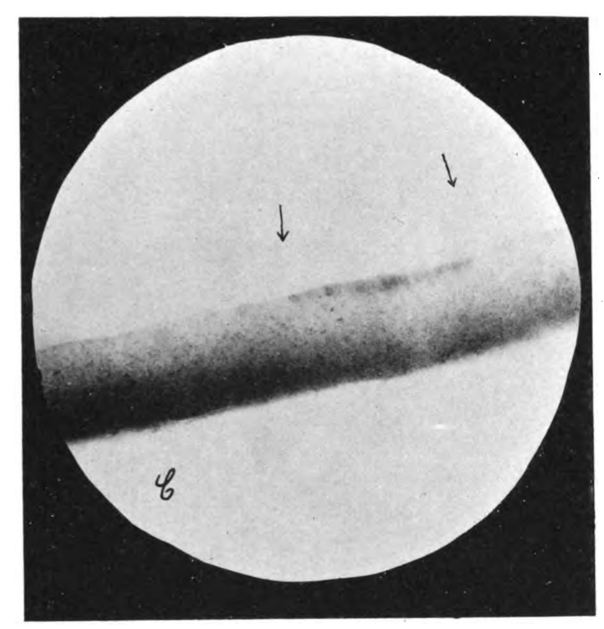


Fig. 6. Dünnschnitt durch eine vor der Belichtung mit Scherung erzeugte Schramme. Belichtung erfolgte von hinten durch die Celluloidunterlage. (Vergr. 200 ×.)

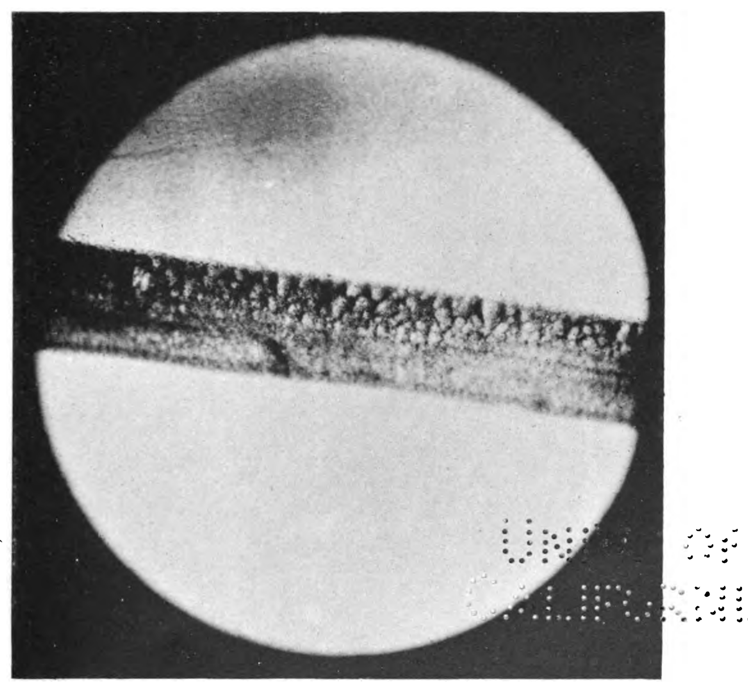


Fig. 7. Mikrophotogramm einer mit Scherung erzeugten Schramme in der Aufsicht. (Vergr. 200 ×.)

Peter Wulff.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

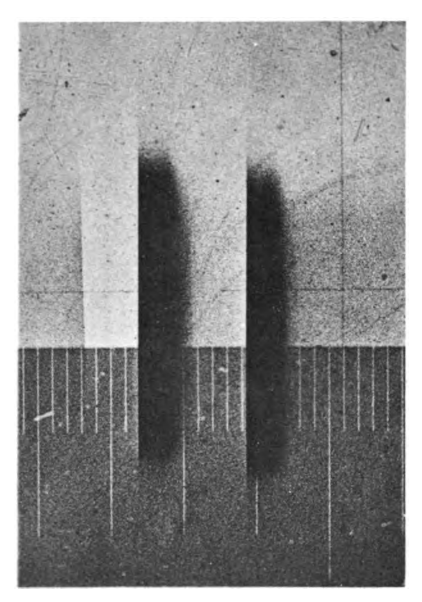


Fig. 3a.
Vergr. 10. Platte 7.

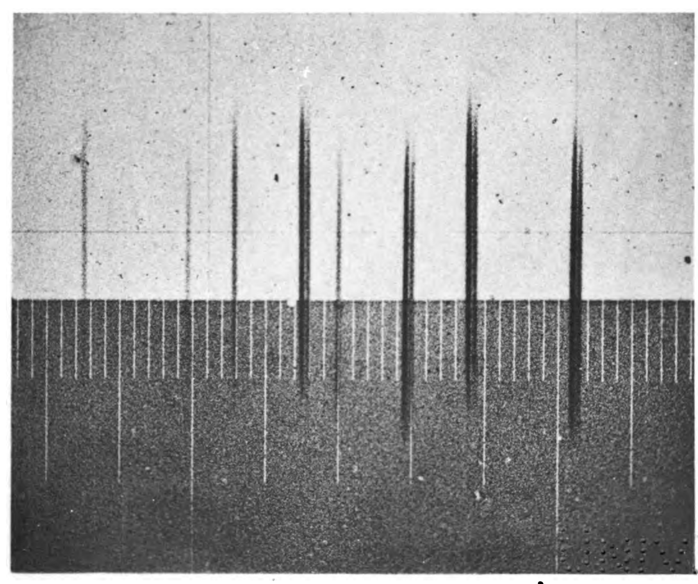


Fig. 3b.
Vergr. 10. Platte 7, Cu-Zn-Spektrum.

A. P. Weber.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

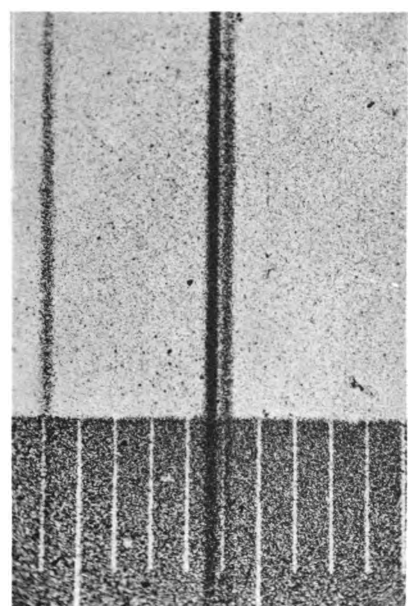


Fig. 6a.
Platte 26, Vergr. 24.
Zn Kα_1 u. α_2 u. Cu Kβ_1.

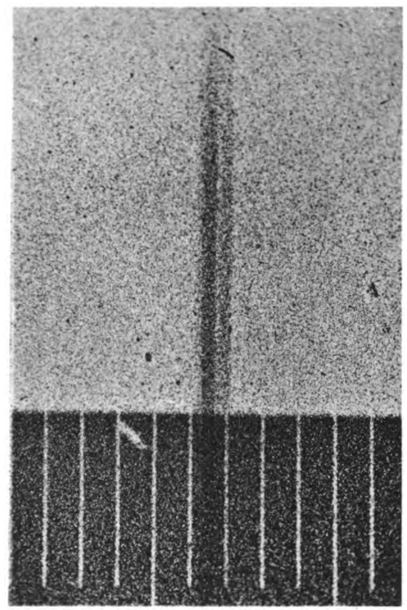


Fig. 6b.
Platte 20, Vergr. 24.
Ag Kα_1 u. α_2 1. Ord.

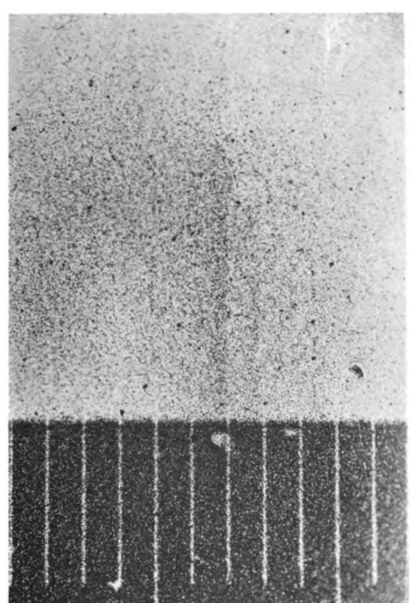


Fig. 6c.
Platte 19, Vergr. 24.
Ag Kα_1 u. α_2 2. Ord.

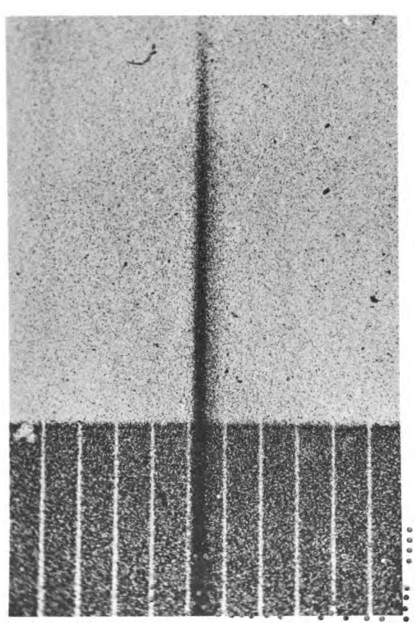


Fig. 6d.
Platte 24, Vergr. 24.
Fe Kβ_1 u. β'.

A. P. Weber.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

El

Gegrü

Wir s

und bi
freien
Ei
gesand
Verlag

Metzger & Wittig, Leipzig.

XXIII. Band. Heft 7.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen





1925

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.—, bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 24.40, im Ausland Rm. 24.80.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Seite

H. Schmidt, Die Reifung der photographischen Emulsionen vom Standpunkt der Ionendeformationslehre. Mit 1 Figur 201

Lüppo-Cramer, Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes. (Dritte Mitteilung.) 216

Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Reifungsprozesses. (Vierte Mitteilung.) . 227

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIII. Band. 1925. Heft 7.

Die Reifung der photographischen Emulsionen vom Standpunkt der Ionendeformationslehre.

(Mitteilung aus dem wissenschaftl. Laboratorium der Firma Otto Perutz.)

Von

H. Schmidt.

Mit 1 Figur im Text.

Einleitung.

Die Grundlagen zur Photochemie und zur Elektrochemie wurden fast gleichzeitig gegen Ende des 18. Jahrhunderts gelegt. Während nun die Arbeiten von Galvani und Volta reiche Früchte trugen, ist die Beobachtung des Deutschen Schultze (um 1727), daß sich die Mischung von Kalk und Silbernitrat (dabei bildet sich das lichtempfindliche Silberkarbonat) im Lichte verändert und zwar chemisch verändert, lange Zeit unbeachtet geblieben. Dem gewaltigen Aufschwung der Schwesterwissenschaft, der hauptsächlich durch das klare Erkennen und die mathematische Formulierung der Grundgesetze bedingt ist, konnte die Photochemie — oder besser gesagt Aktinochemie — nicht Schritt halten. Die Ursachen dieser sonderbaren Erscheinung sind darin zu suchen, daß die aktinischen Vorgänge tief in das Wesen der Atome eingreifen. Erst nach Ausbildung der modernen Atomchemie und Atomphysik erscheint es möglich, die Grundgesetze der chemischen Wirkungen des Lichtes langsam zu erkennen. Den Schlüssel zu diesem unbekannten Gebiet hat uns die Plancksche Quantentheorie (1900) geschmiedet, die Bohr meisterhaft zur Aufklärung des Atomaufbaues herangezogen hat. Man hat berechtigte Gründe zu der Annahme, daß die Erforschung der photochemischen Probleme sowohl vom praktischen als auch vom theoretischen Standpunkt aus zu den reizvollsten Aufgaben der Zukunft gehören wird. Nur in einem speziellen Teil, nämlich auf dem Gebiete der Photographie, die auf dem photochemischen Verhalten gewisser Silbersalze (AgCll; AgBr; AgJ) beruht, waren der Aktinochemie neben theoretischen auch

größere praktische Erfolge beschieden. Den theoretischen Ausbau dieses Wissenszweiges hat besonders Lüppo-Cramer[1]) weitgehend gefördert, der anschließend an Arbeiten von Carey Lea das eine Hauptproblem der Photographie — Wesen des latenten Bildes — durch mustergültige Arbeiten der Lösung zugeführt hat. Über ein weiteres Hauptproblem — Wesen der Reifungsvorgänge — sind heute die Ansichten der einzelnen Forscher noch weitgehend verschieden. Auch über die Zusammenhänge zwischen Gradation einer Schicht und der Silberhalogenkörner und ferner über die Zusammenhänge zwischen Kornaufbau und der verwendeten Gelatinesorte sind wir heute noch sehr wenig orientiert.

Die Grundlage der modernen Photographie bildet die von Maddox im Jahre 1871 eingeführte Bromsilbergelatineemulsion. Diese wird in einfacher Weise dadurch erhalten, daß man in eine mit Halogensalzen versetzte Gelatinelösung langsam eine Silbernitratlösung einlaufen läßt. Das entstehende hochdisperse, in der Gelatine verteilte und durch sie geschützte Bromsilber hat eine ziemlich geringe Empfindlichkeit, die aber, wie man frühzeitig erkannt hat, durch Erwärmung auf eine bestimmte Temperatur wesentlich gesteigert werden kann.

I. Die bestehenden Theorien über den Reifungsprozeß.

Zur Erklärung dieses eigenartigen Vorganges wurden im Laufe der Zeit die verschiedenartigsten Theorien entwickelt. Es würde zu weit führen, sie hier alle aufzuführen. Am bekanntesten sind die Ansichten, die Liesegang[2]) entwickelt hat. Dieser Forscher nimmt an, daß die bei der Reifung zu beobachtende Kornvergrößerung — die größeren Körner wachsen auf Kosten der kleineren — für die Steigerung der Empfindlichkeit verantwortlich zu machen ist. Ostwald zu Ehren hat Liesegang dieser Reifung den Namen „Ostwaldreifung" beigelegt. Diese Theorie, die durch viele Versuche gestützt erscheint, hat sicher einen wahren Kern. Sie reicht aber in ihrer jetzigen Form zur Erklärung der sich hier abspielenden Vorgänge nicht vollkommen aus. Man kennt ja in der Praxis auch Reifungsvorgänge, bei denen eine Kornvergrößerung nicht zu beobachten und auch wenig wahrscheinlich ist. Ich verweise auf die weiter unten näher ausgeführten Vorgänge bei der Alkoholreifung und bei der sogenannten Nachreifung getrockneter Platten. Die Mängel dieser Theorie werden auch neuerdings von den verschiedensten Seiten erkannt. Ich verweise besonders auf die kürz-

lich erschienenen Arbeiten von Lüppo-Cramer[3]) und von Meidinger,[4]) in denen ebenfalls sehr beachtenswerte Einwände gegen die Liesegangsche Theorie gemacht werden. Nicht unerwähnt soll auch die Arbeit von Knoche[5]) bleiben, obwohl man seinen Ansichten nicht beipflichten kann, soweit sie wenigstens die Reifung bei Gelatineemulsionen betreffen. Es soll die Wirkung der Nitrate auf die Gelatine nicht unterschätzt werden, ich komme später nochmals darauf zurück, so muß aber doch erwähnt werden, daß heute wohl kein Plattenfabrikant, entgegen der Ansicht von Knoche, ungewaschene Emulsionen der sog. „Nachreife" unterwirft. Auch auf die interessanten Arbeiten von Renwick und Sease[10]), auf die sich auch Steigmann[6]) bezieht, sei hingewiesen. Eine Arbeit von Liesegang[11]) erschien erst nach Abschluß dieser Ausführungen und kann deshalb nur erwähnt werden. Um zu einem gewissen Verständnis dieses eigenartigen Prozesses zu gelangen, ist es nützlich, sich das Wesen und die verschiedenen Arten der Reifungsvorgänge der Bromsilbergelatineemulsionen etwas näher klar zu machen.

II. Das Wesen der Reifung.

Jede Negativ- oder Positivemulsion ergibt bei spektraler Prüfung im sichtbaren Strahlengebiet — also zwischen Violett und Rot — je nach ihrer Art bei einer bestimmten Wellenlänge ein Maximum der Empfindlichkeit. Bei den gewöhnlichen Bromsilberemulsionen, darunter versteht man solche, die nur für den blauen Teil des Spektrums empfindlich sind, liegt das Maximum ungefähr zwischen 350—510 $\mu\mu$. Die Breite und Lage des Maximums hängt innig mit dem Emulsionierungsprozeß zusammen. Zu beiden Seiten des Maximums nimmt die Schwärzung meist sehr rasch ab. Nach dem Gebiet der kürzeren Wellenlängen hauptsächlich deshalb, weil das Linsensystems des Apparates und die Luftschicht die aktinisch so wirksamen ultravioletten Strahlen absorpiert. Auch nach der Seite der größeren Wellenlängen findet eine rasche Abnahme der Schwärzung statt, weil das Bromsilberkorn für diese Strahlen immer unempfindlicher wird. Stellt man den Zusammenhang zwischen Schwärzung und Wellenlänge graphisch dar, so erhält man eine Kurve, die einer sog. Wahrscheinlichkeitskurve (s. Figur) äußerst ähnlich ist. Physikalisch ausgedrückt bedeutet das, daß sich ein großer Teil der in der Emulsion befindlichen Körner in einem bestimmten Empfindlichkeitszustand befindet, während andere Empfindlichkeitszustände weniger stark vertreten sind. Zur Auslösung

des photochemischen Prozesses ist also bei der Mehrzahl der Körner die Zuführung eines bestimmten Energiequants notwendig. Die Form der Kurve, insbesondere die Stärke des Abfalles nach beiden Seiten, ist bei Emulsionen verschiedener Art sehr verschieden. Bei hart arbeitenden Emulsionen verläuft die Kurve steiler als bei Emulsionen mit mittlerer und weicher Gradation. Das Wesen der Reifung besteht nun darin, daß

1. die Lage des Schwärzungsmaximums nahezu gleich bleibt,
2. die Schwärzung im Maximum zunimmt,
3. das Spektralband (gleiche Belichtung natürlich wie bei der ungereiften Emulsion vorausgesetzt) sich nach beiden Seiten stark verbreitert, weil das Bromsilber beim Fortschreiten des Reifungs-

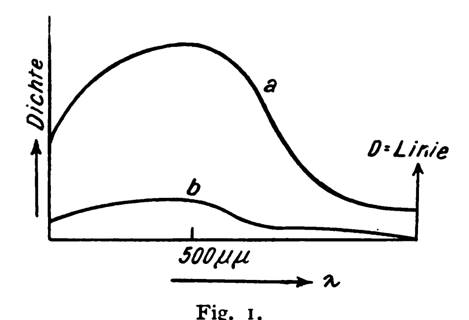


Fig. 1.
a = gereifte Emulsion, *b* = ungereifte Emulsion.

prozesses mehr und mehr für langwellige Strahlen empfindlich wird. Von den auffallenden Energiequanten von verschiedener Größe wird also von der gereiften Emulsion ein bedeutend größerer Teil absorpiert und chemisch zur Wirkung gebracht (s. Figur).

Von den vielen in der ungereiften Emulsion befindlichen Körnern befindet sich nur ein kleiner Teil in einem Zustand, bei dem durch Zuführung von Energiequanten, deren Größe durch die Schwingungszahlen des violetten und blauen Lichtes bestimmt ist (das ultraviolette Strahlengebiet soll nicht in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden), photochemische Veränderungen eintreten.

Ein großer Teil der auffallenden Energiequanten wird also, ohne chemisch wirksam zu sein, von der Schicht durchgelassen, oder von der Gelatine absorbiert oder er bringt, wie später noch ausgeführt werden soll, die Elektronen der Ionenhüllen zur Oszillation. Auf dieser Oszillation beruht ja bekanntlich die Farbe des Bromsilberkornes. Der Reifungsprozeß besteht nun darin, daß die

Zahl der durch die Energiequanten bestimmter Größe (ungefähr $4 \cdot 10^{-12}$ erg) photochemisch beeinflußbaren Körner stetig zunimmt, ohne daß sich die Größe der zur Auslösung des Prozesses notwendigen Energiequanten wesentlich ändert. Die Emulsion ist empfindlicher geworden, weil jetzt infolge der besseren Ausnützung schon eine geringe Energiemenge zur Erzielung der Schwellenwertschwärzung ausreicht.

4. Ein weiteres und wie mir scheint besonders wichtiges Charakteristikum des Reifungsprozesses besteht darin, daß zwischen Reifungsgeschwindigkeit — besser Reaktionsgeschwindigkeit — und Reifungszeit — besser Reaktionszeit — ein bestimmter, wenn auch noch nicht genau bekannter Zusammenhang besteht.

Der Reifungsprozeß ist kein rein physikalischer Prozeß, sondern ein physikalisch-chemischer Prozeß, der bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedener Geschwindigkeit verläuft. Bei Temperaturerhöhung wächst die Reaktionsgeschwindigkeit und es läßt sich leicht feststellen, daß sie sich bei 10^0 Erhöhung mehr als verdoppelt. Sehr interessant ist in dieser Beziehung ein Vergleich zwischen der Alkoholreifung und der thermischen Reifung.

5. Weiter zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur durch die Temperatur, sondern auch katalytisch durch gewisse Zusätze beeinflußt werden kann. Als besonders wirksam haben sich die OH^--Ionen erwiesen, während die H^+-Ionen die Empfindlichkeit und auch ihre Steigerung äußerst ungünstig beeinflussen. Alle Substanzen, die OH^--Ionen infolge Dissoziation oder Hydrolyse liefern, wirken beschleunigend auf den Reifungsprozeß. Praktisch ist die Zahl dieser Stoffe begrenzt, weil die Einleitung zu starker sekundärer chemischer Prozesse durch die Katalysatoren vermieden werden muß.

Zusammenfassung. Die Reifung ist ein physikalisch-chemischer Prozeß, dessen Geschwindigkeit weitgehend durch die Temperatur und gewisse Katalysatoren verändert werden kann. Photographisch macht sich die Reifung dadurch bemerkbar, daß die Zahl der Körner, die auf ein Energiequantum bestimmter Größe photochemisch reagieren, fortschreitend vermehrt wird. Die Größe des zur Auslösung des Prozesses notwendigen Energiequantums bleibt nahezu gleich; nur ist zu beachten, daß mit zunehmender Reifung auch die Zahl der Körner, die auf kleinere Energiequanten ansprechen, wie sie z. B. durch gelbes und rotes Licht übertragen werden, fortschreitend steigt.

III. Die Reifung während des Emulsionsprozesses bei Gegenwart verschiedener Salze.

Die sogen. Vorreife.

Bei der Reifung sind prinzipiell zwei Arten zu unterscheiden: Die Reifung während des Emulsionsprozesses und die sog. Nachreife. Versetzt man eine Halogen-(Bromsalz-)Gelatinelösung mit einem Silbersalz und mikroskopiert sofort das entstandene Halogensilber, so zeigt sich, daß dasselbe einen sehr hohen Dispersitätsgrad und eine gelblichweiße Farbe in der Aufsicht und eine rötliche Farbe in der Durchsicht besitzt. Wenn man in diesem Zustand den Emulsionsprozeß durch rasches Abkühlen unterbricht, dann erhält man eine sehr unempfindliche Emulsion, die auch durch Nachreifung keine hohe Empfindlichkeit ergibt. Läßt man aber bei bestimmten Temperaturen, die von Fall zu Fall verschieden sind, die Emulsion stehen, mit anderen Worten digeriert man sie, so nimmt, wie der mikroskopische Befund ergibt, die Korngröße langsam zu; die Farbe in der Aufsicht schlägt stetig von Weiß nach Gelb um und in der Durchsicht vollzieht sich der Farbwechsel von rot über bläulich nach stahlblau. Dieses Phänomen ist sowohl bei Silberoxyd-Ammoniakemulsionen als auch bei Emulsionen, die ohne Ammoniak hergestellt werden, zu beobachten. Die so erhaltene Emulsion braucht nach dem Waschen nicht empfindlicher zu sein als die obige, aber sie ist sicher der Nachreife leichter zugänglich als die erstere. Mit diesem Digestionsprozeß, bei dem also die Absorption des Halogensilbers und gleichzeitig das Empfindlichkeitsmaximum langsam vom ultravioletten und violetten Teil nach dem blauen Teil des Spektrums wandert, muß notwendigerweise, bedingt durch die Kornvergrößerung, eine Veränderung des Kornaufbaues — ich möchte sagen des Kristallgitters — parallel verlaufen. Diese Vergrößerung des Kornes wird in erster Linie durch die halogensilberlösende Wirkung gewisser Salze und vor allem des Ammoniaks bedingt. Dieser Prozeß unterscheidet sich also durch seinen ganzen Verlauf wesentlich von dem eigentlichen Nachreifeprozeß. Wie aus der verschiedenen Lage des Absorptions- und Empfindlichkeitsmaximums und aus dem stetigen Wandern derselben nach der langwelligen Seite des Spektrums zu schließen ist, haben wir vor und nach dem Digestionsprozeß physikalisch-chemisch verschiedene Körper vor uns. Das Halogensilber vor dem Prozeß muß einen etwas anderen Kornaufbau, ein etwas anderes Gitter besitzen als

das Halogensilber nach dem Prozeß. Ich möchte diesen Prozeß zum Unterschied vom Nachfolgenden als Vorreifung bezeichnen.

IV. Die Reifung der durch Waschen von sämtlichen Salzen befreiten Emulsion.

Die sogen. Nachreife.

Bei der Nachreifung sind prinzipiell drei praktisch mögliche Arten zu unterscheiden:

1. Die thermische Nachreifung. Bei diesem Reifungsverfahren, das sich in flüssiger Phase bei höherer Temperatur (40^0—60^0) abspielt, rechnet man im Durchschnitt mit einer Reifungsdauer von 1—2 Stunden. Über eine Reifungszeit von 2 Stunden wird man bei den angegebenen Temperaturen selten hinausgehen, weil die Gelatine naturgemäß langsam ihre Eigenschaften als Schutzkolloid verliert.

2. Die Alkoholnachreifung. Die gewaschene Emulsion wird in Form von Nudeln in Alkohol gelegt. Die Reifung vollzieht sich in der Gallerte — also in der festen Phase — bei gewöhnlicher Temperatur in längeren Zeiträumen. Reifungszeiten von 2—3 Monaten sind durchaus normal.

3. Die Lagernachreifung, die beim Lagern der Trockenplatten in der weitgehend entwässerten Gallerte erfolgen kann.

Der Reifungsprozeß des Halogensilbers besteht also in der Vor- und in der Nachreifung. Diese beiden Reifungsprozesse verlaufen äußerlich recht verschieden. Während bei der Nachreife das mikroskopische Bild ziemlich gleich bleibt, aber die Empfindlichkeit bedeutend steigt, kann man bei der Vorreife eine starke Vergrößerung des Kornes ohne allzu große Empfindlichkeitssteigerung feststellen. Durch die Vorreife wird das Halogensilber erst in eine für die Nachreife günstige Form gebracht. Mir scheint eine starke Nachreifung an einen bestimmten Korntypus gebunden zu sein. Meine weiteren Ausführungen befassen sich in erster Linie mit dem Nachreifungsprozeß.

V. Neuere Ansichten über den Reifungsprozeß.

Die wichtigsten photographischen Eigenschaften einer Emulsion — die Gradation, die Empfindlichkeit und auch die Vor- und Nachreife sind primär nicht eine Funktion der Korngrößenverteilung, wie Sheppard[7]) und seine Schule durch Anwendung statistischer Methoden zeigen wollen, sondern sind in erster Linie eine Funktion

des Kornaufbaues, also des Kristallgitters, das seinerseits wieder eine Funktion der Darstellungsmethoden ist.

Statistische Methoden werden in der Physik mit großem Vorteil auf Systeme von gleichartigen voneinander unabhängigen Stoffen angewandt, sie müssen aber hier versagen, weil wir es hier keinesfalls mit gleichartigen, sondern physikalisch-chemisch mit sehr verschiedenartigen Stoffen zu tun haben. Je nach den Darstellungsmethoden kann es immerhin vorkommen, daß einer Emulsion bestimmte Eigenschaften an eine bestimmte Korngröße gebunden sind. Man wird aber aus den oben angeführten Gründen bei der Verallgemeinerung der statisch gewonnenen Ergebnisse sehr vorsichtig sein müssen.

Jedes Bromsilberkorn mit seinem charakteristischen Kristallgitter — je nach der Emulsionsmethode aus Ag^{+}-, Cl^{-}-, Br^{-}- oder J^{-}-Ionen bestehend — wird physikalisch bestimmt durch die Kräfte, die im Gitter wirken, also das Gitter aufbauen, und durch die Kräfte, die vom Gitter nach außen wirken. Die letzteren stellen in ihrer Gesamtheit die Adsorptionskräfte dar. Zwischen diesen beiden Kräften besteht ein fundamentaler Unterschied. Während die Gitterkräfte, wenn sich die Art des Gitters nicht ändert, konstant bleiben müssen, sind die Adsorptionskräfte bekanntlich abhängig von der Größe des Kornes. Ein grobes Bromsilber läßt sich nicht oder nur sehr schwer sensibilisieren, ein feines Korn dagegen sehr leicht. Des weiteren besteht natürlich auch ein Zusammenhang zwischen Gitter- und Adsorptionskräften. Da nun die Zahl der in einer Emulsion vorkommenden Kristallgitter infolge der bis jetzt noch viel zu wenig beachteten Möglichkeit der Mischkristallbildung immerhin ziemlich groß sein kann, so werden dadurch auch die Gitterkräfte und mit ihnen die Adsorptionskräfte innerhalb gewisser Grenzen, die durch die Kräfte der reinen Kristallgitter bestimmt sind, variieren.

Im folgenden sollen nun kurz die Kristallgitter besprochen werden, die bei den im Handel befindlichen Papier-, Platten- und Filmfabrikaten durchschnittlich vorkommen. Ich schließe mich hier besonders an Versuche an, die von K. Fajans[8]) und seinen Schülern ausgeführt wurden. Gerade diese Arbeiten, besonders die Arbeiten über die Deformation der Elektronenhüllen, gestatten interessante Einblicke in die photographisch-chemischen Prozesse.

Die wichtigsten in Bromsilberkörnern vorkommenden Gitter sind:

1. Die reinen AgCl-Gitter. Nach Ansicht von K. Fajans (l. c.) haben wir hier noch eine heteropolare Verbindung vor uns, obwohl

das Cl^--Ion natürlich schon bedeutend stärker deformiert ist als das Cl^--Ion im Kochsalzgitter. Die Komponenten des Gitters sind die positiven Silber- und die negativen Chlor-Ionen. Die Deformation der Anionen ist, wie man aus der weißen Farbe des Chlorsilbers schließen muß, noch so gering, daß Quantensprünge (Oszillationen) hervorgerufen durch sichtbare Strahlung noch sehr gering sind. Die Chlorsilberemulsion findet fast ausschließlich Verwendung zur Herstellung der Chlorsilberpapiere.

2. Die reinen AgBr-Gitter. Die Farbe einer reinen Bromsilberemulsion ist bereits ganz schwach gelblich. Daraus ist zu schließen, daß die durch die Silber-Ionen bewirkte Deformation der Elektronenhüllen der Brom-Ionen so groß geworden ist, daß Oszillationen im sichtbaren Strahlengebiet stattfinden. Dies reine Bromsilber kommt nur bei sogenannten Positivemulsionen vor. Beim Bromsilbergitter haben wir bereits infolge der geringen Deformation einen Übergang der heteropolaren Bindung des AgCl-Gitters zur homöopolaren Bindung vor uns.

3. Das reine AgJ-Gitter. Hier ist bereits die Deformation so stark geworden, daß die heteropolare Bindung in eine homöopolare Bindung übergegangen ist. Aus diesen eigenartigen Bindungsverhältnissen erklärt sich nicht nur die verschiedene Farbe und Löslichkeit, sondern auch das verschiedene photographische Verhalten der 3 Silberhaloide. Besonders wird dadurch die Ausnahmestellung des Jodsilbers verständlich. Ich möchte hier vor allem auf die interessanten Versuche mit dem Jodsilber verweisen, die Lüppo-Cramer (loc. cit.) in seinem Buch „Kolloidchemie und Photographie" näher beschrieben hat. Das Jodsilber spielt zurzeit nur noch beim Kollodiumverfahren eine Rolle.

In der Mehrzahl der Fälle ist aber das Korn der gebräuchlichen Emulsionen nicht einheitlich aufgebaut, sondern wir haben Mischkristallgitter vor uns, deren Zusammensetzung selbst bei Körnern ein und derselben Emulsion infolge der eigenartigen Darstellungsmethoden weitgehend variieren kann.

4. Mischkristallgitter, bestehend aus Ag^+-, Cl^-- und wechselnden Mengen von Br^--Ionen, Beim Emulsionsprozeß sind neben Chlor-(Brom-) auch Bromsalze (Chlorsalze) vorhanden. Bei Papier- und Positivemulsionen ist dieser Typus vertreten.

5. Mischkristallgitter bestehend aus Ag^+-, Br^-- und wechselnden Mengen von Jod-Ionen. Beim Emulsionsprozeß sind neben

Brom- auch Jodsalze zugegen. Die Mehrzahl der sog. Negativemulsionen fällt unter diese Kategorie.

Von den angegebenen möglichen Kristallgittertypen haben besonders die Mischkristallgitter (unter Nr. 4 und 5 angeführt) größte praktische und vielleicht auch theoretische Bedeutung. Bei einem richtig geleiteten Emulsionsprozeß ist man in der Lage, durch Herstellung solcher Mischkristallgitter alle möglichen Übergänge zwischen den 3 reinen Silberhaloidgittern zu erhalten. Es ist nun ohne weiteres einleuchtend, daß sich durch diese stufenweise Substituierung die Gitterkräfte der reinen Silberhaloide infolge der veränderten Deformation in bestimmter Art und Weise ändern müssen. Es sind alle möglichen Übergänge von der heteropolaren Bindung des AgCl bis zur homöopolaren Bindung im AgJ vorhanden, und es ist daher leicht verständlich, daß Emulsionen, die entweder ganz oder teilweise solche Mischkristalle enthalten, bei der Nachreife höhere Empfindlichkeiten ergeben als Emulsionen, bei denen jeweils nur die Typen 1—3 vertreten sind. Würden in einem AgCl-Gitter die Cl^--Ionen langsam durch Br^--Ionen ersetzt, so geht damit Hand in Hand eine Zunahme der Deformation. Die das Gitter aufbauenden Kräfte nähern sich immer mehr den im AgBr-Gitter wirksamen Kräften. Durch die fortschreitende Deformation wird die Energie, die zum photochemischen Prozeß nötig ist, immer kleiner und kleiner. Mit dieser Veränderung der Gitterkräfte wird auch eine Veränderung der Adsorptionskräfte parallel verlaufen, und wir erhalten Gittertypen, die, aus später noch näher ausgeführten Gründen, der Nachreife leichter zugänglich sein müssen. Ähnliche Verhältnisse, nur noch ausgeprägter, herrschen, wenn man im reinen AgBr-Gitter das Br^--Ion langsam durch J^--Ion ersetzt. Durch die dadurch bedingte rapide Zunahme der Deformation werden die Gittertypen geschaffen, die die letzten Übergänge zum homöopolaren Gitter des AgJ darstellen und naturgemäß auch bei der Nachreifung eine höhere Empfindlichkeit ergeben, als alle anderen Gittertypen. Der Jodgehalt solcher Emulsionen ist praktisch beschränkt. Nur bei einem bestimmten Jodgehalt ist die höchste Empfindlichkeit zu erreichen. Wird dieser überschritten, dann nimmt die höchste erreichbare Empfindlichkeit stetig ab und man nähert sich den Eigenschaften der reinen AgJ-Gelatineemulsion, die sehr unempfindlich ist und sich sehr schwer fixieren läßt. Diesem Typus gehören alle hochempfindlichen Emulsionen an. Aus den eben entwickelten Anschauungen folgt, daß es nicht nur möglich,

sondern daß es eine zwingende Notwendigkeit ist, daß die hochempfindlichen Körner auch die an Jod reichsten sein müssen. Die Versuche von Renwick und Sease[10]) und die neuesten Arbeiten von Lüppo-Cramer[3]) und Liesegang[11]) und vor allem die vom Verfasser seit 3 Jahren auf Grund dieser Anschauungen ausgearbeiteten Emulsionsverfahren bestätigen diese Ansichten. Durch stufenweise Substituierung können also alle möglichen Übergänge zwischen dem AgCl- und AgJ-Gittertypus hergestellt werden. Es ist sogar nicht ausgeschlossen und gewisse Andeutungen sprechen dafür (ich werde vielleicht in einer weiteren Arbeit darauf noch näher eingehen können), daß sogar andere Kationen als das Silber, ich denke z. B. von Natrium, Kalium oder Ammonium am Gitteraufbau beteiligt sind. Durch diese Annahme wird auch erklärlich, warum beim Emulsionsprozeß die Haloide von Kalium, Natrium und Ammonium sich verschieden verhalten. Die Rätsel, die eine photographische Emulsion bietet, werden dadurch nicht kleiner und ich möchte immer wieder betonen, daß eben während des Emulsionsprozesses die Bedingungen zur Ausbildung von Mischkristallgittern der verschiedensten Art gegeben sind. So wird z. B. der Jodgehalt weitgehend variieren können. Es erscheint mir daher sehr unwahrscheinlich, daß man lediglich durch die statistischen Methoden der Korngrößenzählung die sich hier bietenden Schwierigkeiten wird meistern können. Die photographisch-chemischen Eigenschaften einer Emulsion, sei es die Empfindlichkeit, die Gradation oder die Reifung, werden lediglich durch den Gitteraufbau der einzelnen diese Emulsion bildenden Bromsilberkörner bestimmt. Aus diesem Grunde wird man auch erst zu einer gegenseitigen, fruchtbaren wissenschaftlichen Arbeit kommen, wenn dazu übergegangen wird, sog. Normalemulsionen aufzustellen, mit denen die Versuche vorgenommen werden. Diese Normalemulsionen müssen nach bestimmten Rezepten (vielleicht auf Grund der 5 Gittertypen) mit bestimmten Gelatinesorten bei genauer Einhaltung der Temperaturen hergestellt werden. Erst dann ist es möglich, die Arbeiten einzelner Forscher zu kontrollieren und zu ergänzen. Wenn man zu einem Verständnis der Reifungsverhältnisse kommen will, muß man, wie schon öfter erwähnt, neben dem Kornaufbau und der Größe der einzelnen Körner auch die Darstellungsmethoden etwas genauer betrachten. Seit der Einführung der Bromsilbergelatineemulsionen ist man aus Gründen, auf die ich noch weiter einzugehen habe, dazu übergegangen, den Emulsionsprozeß immer nur in Gegenwart eines

mehr oder weniger großen Überschusses an Halogensalz vor sich gehen zu lassen. Man hat es also in der photographischen Technik zurzeit mit sog. „Bromkörpern“[9]) zu tun. Die „Silberkörper“ werden schwerlich in die photographische Technik Eingang finden, obwohl „Silberkörper“ enthaltende Emulsionen empfindlicher sind. Aus Gründen, die ich unten weiter ausführe, wird man einsehen, daß bei diesen Gelatineemulsionen aber die Haltbarkeit und die Nachreifung sehr gering sind.

Die Beladung der Bromsilberkörner mit Bromionen wird von dem jeweiligen Adsorptionsvermögen der Körner bestimmt. Dieses Adsorptionsvermögen oder besser die Adsorptionskräfte sind nach Größe und Zahl abhängig von zwei Faktoren: nämlich vom Kornaufbau und der Größe des Kornes. Man darf daher bei Körnern, denen das gleiche Gitter zugrunde liegt, annehmen, daß die Adsorptionskräfte mit steigender Korngröße ab- und mit fallender Korngröße zunehmen.

Man darf aber nicht ohne weiteres schließen, daß Körner gleicher Größe auch gleiches Adsorptionsvermögen besitzen, wenn man nichts über das den Körnern zugrunde liegende Gitter weiß. Das Nachreifungsvermögen ist nicht nur von einer Größe abhängig, sondern ist funktionell mindestens mit zwei Größen verknüpft. Diese zwei Größen sind das Gitter und die Korngröße. Es ist also leicht verständlich, daß es Emulsionen mit gleicher Korngröße und verschiedenem Nachreifungsvermögen und solche von verschiedener Korngröße und gleichem Nachreifungsvermögen geben kann und drittens ist es eine zwingende Notwendigkeit, daß Körner ein- und derselben Emulsion je nach der jeweiligen Darstellungsmethode verschiedenes Reifungsvermögen besitzen müssen. Es wird dabei aber so sein, daß aus den oben angeführten Gründen die Brom- bzw. Jodreichsten die empfindlichsten sein müssen. Bei letzteren gilt das aber nur mit Einschränkung. Die Körner werden sich entsprechend den Absorptionskräften mehr oder weniger mit Bromionen beladen und es ist einleuchtend, daß dadurch die Deformationskräfte im Innern des Kornes geändert werden müssen. Ein in der äußersten Punktreihe befindliches Ag^+-Ion wird nach der Adsorption eines Bromions ein anderes elektrisches Kraftfeld um sich haben, als wenn eine Adsorption nicht erfolgt oder wieder rückgängig gemacht worden ist. Die Deformation der im Gitter sitzenden Bromionen (Gitterbromionen) wird im Falle der Adsorption geringer sein als im Falle keiner oder wieder rückgängig gemachter

Adsorption. Ich stelle mir daher die Nachreifung so vor, daß durch diesen Prozeß die an der Oberfläche der Körner adsorbierten Bromionen fortschreitend abgespalten werden und durch die dabei verbundene größere Deformation der Elektronenhüllen der Gitterbromionen der physikalische Zustand erreicht wird, durch den dieser Teil der Körner lichtempfindlich wird. Mit anderen Worten, die Energie, die beim mit Brom beladenem Korn nur zu Oszillation des Valenzelektrons Anlaß geben kann, reicht jetzt infolge der erhöhten Deformation aus, die Bahn des Elektrons soweit vom positiven Kern des Bromions zu entfernen, daß das Elektron nach der Belichtung in den Verband des Silberions übergeht. Als Endprodukt des Prozesses hat man dann an einer Stelle des Kornes atomares Silber und atomares Brom. Letzteres kann entweichen oder wird wieder angelagert, ersteres wird von einem benachbarten Gitterbromion adsorbiert. An dieser Stelle des Kornes findet also der Entwickler eine Bresche vor, von der er seinen Angriff auf dasselbe einleiten kann. In einer weiteren Abhandlung werde ich zu zeigen versuchen, wie man sich, an diese Vorstellungen anknüpfend, ein Bild von den Zusammenhängen zwischen Kornaufbau und Gradation machen kann. Man hat nun noch weiter die Frage zu untersuchen, durch welche Faktoren diese Bromabspaltung bei den drei Nachreifungsarten bedingt wird.

Es liegt nahe, hier dem Schutzkolloid eine entscheidende Bedeutung beizumessen. Von allen in der photographischen Technik gebräuchlichen Schutzkolloiden nimmt die Gelatine eine alle anderen überragende Stellung ein. Die Zusammenhänge zwischen Gelatinegradation, Vor- und Nachreife sind noch ziemlich unklar. Man darf aber annehmen, daß bei der Bromabspaltung der Nachreife die Gelatine bestimmten Dispersitätsgrades stark beteiligt ist. Diese Abspaltung wird sich auch nach den Kräften richten, mit denen die Bromionen am Gitter festgehalten werden. Sind diese Kräfte gering, wie es ja bei größeren und jodreicheren Körnern die Regel sein wird, dann erfolgt die Abspaltung leicht. Man hat dann gewissermaßen den Fall der Ostwaldreifung vor sich. Das Primäre ist aber nicht in dem größeren Korn, sondern in der leichteren Bromabspaltung zu suchen. Etwas anders liegt der Fall bei der Alkoholreifung. In der Gallerte, die noch durch den Alkohol stark entwässert wird, findet keine nennenswerte Kornvergrößerung statt, es muß also die Gelatine ganz für den Reifungsprozeß verantwortlich gemacht werden. Das Charakteristische bei der Alkoholreifung sehe ich da-

rin, daß der Gelatine durch den Alkohol viel Wasser entzogen wird und dadurch ihre Adsorptionsverhältnisse weitgehend verändert werden. Das Brom wird eben erst dann abgespalten, wenn die Adsorptionskräfte des Gitters überwunden sind. Aus der Praxis weiß man, daß zwischen thermischer Nachreifung und Alkoholnachreifung bestimmte Zusammenhänge bestehen.

Emulsionen, die bei der thermischen Methode langsam reifen, bei denen also die Bromionen stark gebunden sind, reifen auch im Alkohol sehr langsam und umgekehrt.

Zusammenfassung.

1. Die Gesamtreifung photographischer Emulsionen zerfällt in eine Vor- und eine Nachreife. Bei der Vorreifung wird unter dem Einfluß gewisser Salze, des Ammoniaks und der Gelatine der Gittertypus der einzelnen Körner festgelegt; bei der Nachreife werden die einzelnen Gittertypen durch Bromabspaltung auf höhere Lichtempfindlichkeit gebracht.

2. Bei der Vorreife verschiebt sich das Empfindlichkeits- und Absorptionsmaximum langsam nach der Seite längerer Wellenlängen. Bei der Nachreifung wird in der Hauptsache die Empfindlichkeit gesteigert.

3. Die Nachreifung ist ein physikalisch-chemischer Prozeß, der darin besteht, daß die durch Adsorptionskräfte verschiedener Größe am Gitter festgehaltenen Bromionen fortschreitend abgespalten werden. Durch die dadurch hervorgerufene Veränderung der Deformationskräfte im Innern des Kornes wird das Korn an dieser Stelle in den lichtempfindlichen Zustand gebracht. Die Quantensprünge sind nicht mehr reversibel, sondern verlaufen irreversibel unter Bildung von atomarem Brom und Silber. Bei der Nachreife wird also, da das Schwärzungsmaximum erhalten bleibt, nur durch Bromabspaltung die Zahl der durch Licht beeinflußbaren Körner fortschreitend erhöht.

4. Die Adsorptionskräfte sind eine Funktion des Kornaufbaus und der Korngröße, also abhängig von der Art der Vorreife. Die Stärke der Nachreife wird durch die Vorreife bedingt und durch die dabei ausgebildeten Gittertypen bedingt.

5. Damit Bromabspaltung erfolgt, müssen diese Kräfte überwunden werden. Dies geschieht bei allen Nachreifungsarten durch die Adsorptionskräfte der Gelatine, die durch gewisse Salze z. B. Nitrate in günstiger Weise beeinflußt werden können. Bei der ther-

mischen Nachreifung wird der Gelatine die Arbeit durch das Arbeiten bei höherer Temperatur erleichtert (Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur); bei der Alkoholreifung wird durch die starke Entwässerung das Adsorptionsvermögen der Gelatine erhöht.

6. Der Nachreifeprozeß wird katalytisch durch OH^--Ionen beschleunigt.

7. Das abgespaltene Brom wird von der Gelatine in einer bis jetzt noch unbekannten Weise gebunden.

8. Auch die Lagernachreifung ist auf gleiche Art zu deuten.

9. Der Grad der Vor- und Nachreifung ist weitgehend von der Gelatinesorte (wahrscheinlich vom Dispersitätsgrad und dem chemischen Aufbau) abhängig.

10. Die sogenannten „Reifungssubstanzen" beschleunigen den Prozeß entweder durch die infolge Dissoziation oder Hydrolyse gebildeten OH^--Ionen (siehe unter Nr. 6) oder sie sind imstande, Brom chemisch zu binden.

11. Auch die Bildung des sogenannten chemischen Schleiers bei längerer Digestion oder beim Lagern ist darauf zurückzuführen, daß durch zu starke Bromabspaltung die durch die Deformation hervorgerufenen Änderungen im Korn der Wirkung einer Belichtung gleichkommen. Der Schleier ist also weiter nichts als ein latentes Bild. Auch Meidinger (loc. cit.) kommt auf Grund anderer Untersuchungen zu demselben Resultat.

Wesentlich andere Verhältnisse liegen vor, wenn man es nicht mit „Bromkörpern", sondern mit „Silberkörpern" zu tun hat. Hier hat sich das Korn nicht mit Brom-, sondern mit Silberionen beladen, die dort sitzen, wo sich im Gitter die Bromionen befinden. Durch die dadurch bedingte erhöhte Deformation der Gitterbromionen ist die Gesamtempfindlichkeit und auch die Empfindlichkeit gegen Strahlen größerer Wellenlänge wesentlich höher als bei den anderen Emulsionen. Dieser Vorteil wiegt aber den großen Nachteil, daß sie ohne zu schleiern nicht der Nachreife unterworfen werden können, nicht auf. Dieses Verhalten ist leicht erklärlich. Das vom Gitter abgespaltene Silberion wird dann im Entwickler unter Schleierbildung zu Silber reduziert. Schleiern beim Digerieren und beim Lagern sind die Hauptnachteile dieser Emulsionen.

Durch diese Ausführungen hoffe ich einen Weg gewiesen zu haben, auf dem man in diese verwickelten Vorgänge eindringen kann.

Anmerkungen.

1) Kolloidchemie und Photographie, Leipzig und Dresden, Verlag Th. Steinkopf 1921.

2) Z. f. phys. Chem. **70**. 374. 1910; Z. f. wiss. Phot. **22**. 81. 1923.

3) Z. f. wiss. Phot. **23**. 84 u. 111. 1924.

4) Z. f. phys. Chemie **114**. 105.

5) Photogr. Industrie 1924, S. 1169.

6) Photogr. Industrie 1925, S. 88.

7) Sheppard und Trivelli, Phot. Journ. 1921, S. 400; ferner Research Labor. Eastman Kodak-Co. 1921; S. 104.

8) K. Fajans, Frankenburger u. Hertzfeld, Z. f. Elektrochem. **28**. 499. 1922 u. Phys. Chem. **105**. 255; K. Fajans u. Joos, Naturwiss. 1923, S. 165; K. Fajans u. Joos, Zeitschr. f. Physik **23**. 1. 1924.

9) Lottermoser, Journ. f. prakt. Chemie **72**. 39; **73**. 374; Phys. Chem. **60**. 451; Phys. Chem. **70**. 239; K. Fajans u. v. Beckruth, Phys. Chem. **97**. 478.

10) Renwick u. Sease, Phot. Ind. 1924, 728.

11) Liesegang, Phot. Ind. 1925, 111.

Eingegangen am 4. Februar 1925.

Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes.

(Dritte Mitteilung.)

Von

Lüppo-Cramer.

Schon im Jahre 1839, kurz nach der öffentlichen Bekanntgabe der Erfindung Daguerres, entdeckte Donné[1]), daß die über Joddampf geräucherte versilberte Kupferplatte im Lichte eine auffallende Veränderung ihrer Struktur erlitten hatte, indem die vorher feste Schicht sich als Pulver abreiben ließ. Eingehendere Untersuchungen über diese Strukturveränderung verdanken wir Carl Schultz-Sellack[2]), der im Jahre 1871 schrieb: „Über die chemische und mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze durch das Licht."

Schultz-Sellack studierte die den älteren Forschern auf dem Gebiete der Photographie, wie R. Hunt, Edm. Becquerel, ganz geläufige[3]) mechanische Wirkung des Lichtes zunächst bei den Kristallen der Silberhaloide, die im Lichte schnell zu Pulver zerfallen, ihren Glanz verlieren und trübe werden. Er stellte weiter fest, daß auch die äußerst feine amorphe gelbliche Jodsilberschicht

eines jodierten Glassilberspiegels im Sonnenlichte in wenigen Minuten trübe wird und dabei verschiedene Farben annimmt, die er als Resultat einer verschiedenen Beugung des Lichtes in der Schicht der immer kleiner werdenden Teilchen des Jodsilbers erklärte. O. Wiener[4]) nennt die verschiedenen Farben einer solchen Jodsilberschicht Zerteilungsfarben und hat zuerst die Größe derartig durch das Licht mechanisch zersplitterter Jodsilberkörnchen mikroskopisch gemessen. Er bestimmte den Durchmesser der durch Lichtwirkung zerteilten Körnchen zu 1 μ, die Zwischenräume bis zu etwa 3 μ; durch sie hindurch erschien die gelbliche noch unversehrte Jodsilberschicht. Wiener bestätigte auch die von Schultz-Sellack gemachte Angabe, daß nur die violetten und ultravioletten Strahlen diese mechanische Zerteilung hervorzubringen vermögen, d. h. dieselben Strahlen, die das Jodsilber auch chemisch verändern. Die Trübung des Jodsilbers im Lichte wurde später auch sehr eingehend von Herm. Scholl[5]) untersucht, einem Forscher, der vor kurzem verstorben ist und dem O. Wiener[6]) einen Nachruf widmete. In diesem Nachrufe erwähnt Wiener einen nicht veröffentlichten Versuch Scholls, der wegen seiner Bedeutung für die photographischen Reaktionen auch hier wiedergegeben werden möge. Wiener schreibt:

„Daran schloß sich später die merkwürdige Entdeckung, daß von dem Jodsilber durch die Belichtung Teilchen herausgerissen und von der Oberfläche weggeschleudert werden, so daß sie auf einer darüber gelagerten Glasplatte aufgefangen werden können. Eine auf die Jodsilberschicht aufgelegte schwach gewölbte Linse nimmt unter diesem Einfluß einen um die Mitte herumliegenden Ring von Jodsilber auf. Diese merkwürdige Beobachtung wollte Scholl später noch weiter verfolgen, ohne die Zeit dazu zu finden: und so kommt es, daß sie bis heute noch nicht veröffentlicht wurde. Schultz-Sellack hatte ferner gefunden, daß bei einer Daguerreschicht mit nur schwacher Silberunterlage durch die Belichtung das Silber in Jodsilber verwandelt wird. Darüber hinaus zeigte Scholl, daß das Jodsilber an der Oberfläche zu Silber reduziert wird, so daß dieses nach der Belichtung Metallglanz annimmt. Die Daguerreschicht wird also durch die Belichtung umgekehrt wie ein Handschuh, den man umstülpt. Dieser Vorgang kann nur so verstanden werden, daß das Jod in der Richtung des Lichtes wandert. In der Tat konnte Scholl auch zeigen, daß mit dieser Wanderung auch ein negativ-elektrischer Strom verbunden

ist, den man auffangen kann, wenn man die Jodsilberschicht zwischen Platinbelege einbettet. Die Frage nach der genauen Natur dieses Stromes blieb zunächst noch offen.“ .. Es folgt dann die Besprechung der Habilitationsschrift von H. Scholl: „Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber“, abgedruckt in den Ann. d. Physik, a. a. O.

Schultz-Sellack zog in den Kreis seiner Untersuchungen auch Jodsilberkollodiumschichten und konstatierte auch bei diesen die analoge mechanische Veränderung des Jodsilbers durch das Licht; er beschreibt zugleich sehr interessante Versuche, aus denen hervorgeht, daß es hier sehr auf die Korngröße, oder, wie wir heute sagen, den Dispersitätsgrad des Jodsilbers ankommt, um das Phänomen in die Erscheinung treten zu lassen. Ja, als Stütze seiner Auffassung, daß die Lichtwirkung, die sich als Strukturänderung äußert, nur auf eine Änderung der Teilchengröße zurückzuführen ist, schildert Schultz-Sellack eine Versuchsserie, wie er die verschiedenen „Beugungsfarben“ auch ohne Mitwirkung des Lichtes durch eine bloße Veränderung der Jodsilberfällung innerhalb der Kollodiumhaut erhält.

Schultz-Sellack scheint die Beobachtung Donnés, daß man das belichtete Jodsilber direkt abreiben kann, nicht gekannt zu haben. Er sagt wenigstens in seiner Einleitung, daß eine physikalische Veränderung der photographischen Schicht bis dahin durch keinen Versuch direkt erwiesen sei.

Wie der Verfasser[7]) feststellte und durch Reproduktion und Mikrophotogramm illustrierte, geben aber gerade die jodierten Silberspiegel das Phänomen der photomechanischen „Zerstäubung“ ungleich besser als die Daguerreotypplatten und in so überzeugender Weise, daß wohl niemand, der dieses Experiment einmal gesehen hat, an der Richtigkeit der Deutung der Erscheinung als Dispersitätsveränderung zweifeln kann.

Die Vermutung, daß bei der photographischen Wirkung des Lichtes außer der Halogenabspaltung oder auch anstatt dieser eine mechanische Zersplitterung stattfinde, ist auch in späterer Zeit, als man praktisch nur noch Bromsilbergelatineplatten benutzte, oft geäußert worden. So sprach G. Bredig[8]) auf Grund seiner bekannten elektrischen Zerstäubungsversuche und der Arbeiten von Lenard und Wolf[9]) über die Zerstäubung vieler Körper durch ultraviolettes Licht die Ansicht aus, daß auch die Wirkung des gewöhnlichen Lichtes auf ein Zerstäuben der lichtempfindlichen Körper

zurückgeführt werden könne. „Diese Körper erhalten dadurch eine größere Oberfläche und damit größere Reaktionsgeschwindigkeit für heterogene Reaktionen, also auch für die Bildentwicklung (Silbersalze) oder für die Oxydation durch Sauerstoff (Schwefelblei usw.), abgesehen von der mit der Oberflächenzunahme verbundenen Vergrößerung der freien Energie.“ (Bredig l. c. Vergl. auch K. Schaum, Arch. wiss. Photogr. Bd. II (1901), S. 9 u. 236.)

Später wies aber H. Nordenson[10]) nach, daß die bisher als direkte Lichtzerstäubung aufgefaßten Fälle einer mechanischen Veränderung des Materials bei photochemischen Prozessen stets auf vorhergehende chemische Zersetzungen zurückgeführt werden können. Wir kommen auf diese Verhältnisse später zurück; ein kurzer Überblick über die tatsächlich doch bestehenden Gründe für die Annahme einer wenigstens im Endeffekt mechanischen Wirkung des Lichtes auf das Halogensilber war indessen schon an dieser Stelle notwendig, um die Argumente älterer Forscher überhaupt verständlich erscheinen zu lassen.

In der Geschichte des latenten Lichtbildes spielte vor allem die Bewertung der physikalischen Entwicklung und ihrer Leistungsfähigkeit stets eine große Rolle. Denn man glaubte öfters annehmen zu dürfen, daß Entwicklungsfähigkeit nicht notwendigerweise an das Vorhandensein einer chemischen Zersetzung gebunden sei, und die relativ leichte Reduzierbarkeit des unbelichteten, nicht durch Kolloide geschützten bindemittelfreien Bromsilbers durch die üblichen Entwickler lieferte noch in neuerer Zeit für diese Anschauung eine allerdings nur scheinbare Stütze.[11])

Aber selbst die physikalische Entwicklung in ihren verschiedenen Varianten ließ man nicht immer als Beweis dafür gelten, daß chemische Veränderungen des Halogensilbers, geschweige denn gerade Silberkeime die Voraussetzung für die Bildentwicklung seien. Moser[12]) hob schon 1842 hervor, daß die Kondensation von Quecksilberdampf genau so vor sich gehe wie die von Wasserdampf und stellte die Daguerreotypen daher auf eine Stufe mit den von ihm zuerst genauer studierten Hauchbildern. Hierzu möchte ich nach eigenen Versuchen bemerken, daß die Entstehung von Hauchbildern auf jodierten Silberspiegeln sowohl durch Wasserdampf, wie die leichter zu studierende durch Joddampf[13]) wesentlich andere Voraussetzungen hat als die Entwicklung durch Quecksilberdampf oder naszierendes Silber. Denn nach der normalen kurzen Belichtung des bindemittelfreien Jodsilbers, die durch Quecksilber-

dampf entwickelbar ist, lassen sich noch keine Hauchbilder hervorrufen, weder durch Wasser-, noch durch Joddämpfe. Die „Entwicklung“ von Hauchbildern ist vielmehr an eine viel weitergehende Zersetzung des Jodsilbers gebunden, das sich in diesem Stadium bereits weit im Gebiete der Solarisation befindet. Die Hauchbilder sind offenbar der bereits dann merklich werdenden Dispersitätsveränderung des Jodsilbers zuzuschreiben und, wie die Entwicklung durch den Joddampf beweist, sicherlich nicht auf Silberkeime zurückzuführen, die ja zuerst durch das Jod zerstört werden würden. Andererseits kann man mit Quecksilberdampf nicht mehr entwickeln, wennn man die belichtete Daguerreotypplatte kurz der Einwirkung von Joddampf aussetzt. Mosers Meinung, daß die Quecksilberdampfentwicklung nichts anderes als die Entstehung eines Hauchbildes sei, ist also nicht richtig und man kann unbedenklich für das normale Daguerreotypbild auch das Vorhandensein von Silberkeimen als entscheidend ansehen.

Nun ist gelegentlich auch wohl hervorgehoben worden, die Glasversilberung sei ein Beweis, daß sich naszierendes Silber an Oberflächen aller Art wahllos niederschlage, ohne daß dazu Keime bestimmter chemischer Konstitution oder gar Silberkeime erforderlich seien.[14]) Demgegenüber muß aber darauf hingewiesen werden, daß für die physikalische Entwicklung Reduktionsgemische erforderlich sind, die offenbar einen ganz bestimmten Grad der Metastabilität besitzen und daß die Gegenwart der Schutzkolloide die Ausscheidung des Silbers aus jenen metastabilen Lösungen so stark verzögert, daß in der für die üblichen Entwicklungsverfahren in Betracht kommenden Zeit eine Abscheidung naszierenden Silbers an keimfreien Stellen der Schicht überhaupt nicht stattfindet. Auf die Eigentümlichkeiten der physikalischen Entwicklung gedenke ich in einem besonderen Abschnitt über den Entwicklungsprozeß zurückzukommen.

Den Anlaß zu der auch in neuerer Zeit noch vielfach geäußerten Annahme, daß beim Belichtungsprozeß außer der Silberkeimbildung eine Art physikalischer Veränderung des Bromsilbers, wie etwa eine Zerstäubung im Sinne Bredigs vor sich gehe[15]), bildete vor allem die Tatsache, daß man nach den für die gewöhnliche Entwicklung hochgereifter Bromsilberemulsionen ausreichenden kurzen Belichtungen noch keinerlei chemische Veränderung direkt nachweisen konnte. Ein solcher Nachweis gelingt indessen bekanntlich nach längeren Belichtungen und es wird

auch wohl nicht mehr bezweifelt, daß die physikalische Hervorrufung tatsächlich an das Vorhandensein von Keimen gebunden ist. Es lag also nicht fern, anzunehmen, daß nach den für den gewöhnlichen photographischen Negativprozeß allein in Frage kommenden kurzen Expositionszeiten noch keine chemische Zersetzung des Bromsilbers vor sich gehe, sondern diese erst erheblich später einträte.

Der Hauptgrund für die Annahme nicht chemischer Veränderungen des Bromsilbers bei der normalen Belichtung lag also darin, daß eine so große Lücke zu klaffen schien zwischen der chemischen und der physikalischen Entwicklung. Es gelang indessen dem Verfasser[16]), nachzuweisen, daß diese Lücke zu einem großen Teile überbrückt werden kann, wenn man den physikalischen Entwickler selbst modifiziert und ihm auch günstigere Bedingungen durch möglichst vorsichtige Bloßlegung auch der okkludierten Belichtungskeime verschafft. Hierdurch wird es möglich, die Leistungsfähigkeit der physikalischen Entwickler der der chemischen so weit zu nähern, daß die Unterschiede nicht mehr wesentlich größer sind als die zwischen den einzelnen chemischen Entwicklern untereinander.[17])

Für die Annahme einer vor der Bromabspaltung bereits eintretenden physikalischen Veränderung des Bromsilbers bei der Belichtung besteht daher heute wohl kein zureichender Grund mehr. Eine andere Frage ist es aber, ob bei Belichtungen, deren Größenordnung über die für die normale Kamerabelichtung erforderliche beträchtlich hinausgeht, nicht dennoch Veränderungen des Bromsilbers eintreten, die man, wie bei der unzweifelhaften Dispersitätsveränderung des jodierten Silberspiegels, als physikalische bezeichnen muß. Untersuchungen des Verfassers über die „Entwicklung durch Licht" gaben den Anlaß, diese Frage erneut zu diskutieren.

Beobachtungen über die Möglichkeit, das latente Lichtbild ohne Anwendung irgendwelcher Chemikalien durch das Licht selbst sichtbar werden zu lassen, also im weiteren Sinne des Wortes es zu „entwickeln", reichen bis in die Uranfänge der Photographie zurück. Zeigte doch schon 1840 Edm. Becquerel, daß das latente Bild auf einer Daguerreotypplatte direkt sichtbar gemacht werden kann, wenn man die Platte nach der Exposition unter einem gelben oder roten Glase nachbelichtet. Auch daß man Bilder auf Schichten, die außer Chlorsilber noch überschüssiges



Silbersalz enthalten, durch Nachbelichtung unter gelbem oder rotem Glase kräftigen, ja sogar auch hier latente Eindrücke ganz deutlich sichtbar werden lassen kann, fand bereits Becquerel. Dieser Forscher unterschied zwischen „erregenden“ und „fortsetzenden“ Strahlen des Spektrums, unter den ersteren die blauvioletten, unter den andern die längerwelligen verstehend.

Nicht lange nachdem die Röntgenstrahlen entdeckt worden waren, wurde von Zehnder und M. P. Villard, später unabhängig davon von R. Luther und Uschkoff gefunden, daß man ein latentes Röntgenstrahlenbild durch bloße Nachbelichtung im Tageslichte, d. h. ohne farbige Schirme „hervorrufen“ kann.[18])

Der Verfasser fand nun bei näherer Untersuchung jener Entwicklung des Röntgenstrahlenbildes durch Licht, daß man auch das latente Lichtbild durch gewöhnliches Licht „entwickeln“ kann, wenn auch nicht ganz ohne Mitwirkung von Chemikalien, so doch ohne Anwendung eigentlicher Entwickler, d. h. bromsilberreduzierender Körper. In meinem Buche: „Die Röntgenographie“, S. 38, habe ich auch ein derartiges durch Licht entwickeltes Lichtbild abgebildet, zum Beweise, daß man es sogar auch kopieren kann. Man erhält diese Bilder am sichersten, indem man feinkörnige Diapositivplatten aus reinem Bromsilber unter einer Sensitometerskala so lange im Tageslichte belichtet, daß schon die ersten Felder der Skala schwach sichtbar sind. Man legt sie dann, noch in der Dunkelkammer, in eine Lösung von Silbernitrat und Zitronensäure, läßt der Platte ein paar Minuten Zeit, um sich mit der Lösung vollzusaugen und begibt sich dann mit der noch in der Flüssigkeit liegenden Platte ins Tageslicht. Sehr bald erscheinen nun auch die vorher unsichtbaren Zahlenreihen (des Jonestesters) ganz deutlich. Sie verschwinden dann zwar langsam unter einer allgemeinen Verschleierung, die man aber weitgehend beseitigen kann, wenn man die Platte in Chromsäuremischung legt, die hauptsächlich den allgemeinen Schleier entfernt, das eigentliche durch Licht entwickelte Bild aber erst recht deutlich hervortreten läßt.

Unter den beschriebenen Fällen einer „Lichtentwicklung“ erscheint der von Becquerel entdeckte am leichtesten verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der ersten Belichtung kolloides Silber entsteht, das sich ganz wie ein panchromatischer Sensibilisator verhält und daher die erstmalig belichteten Halogensilberteilchen empfindlich für das gelbe und rote Licht macht. Das so farbenempfindlich gewordene latente Lichtbild reagiert daher mit weiterer

Schwärzung unter dem Farbfilter, während das ursprünglich nur blauviolettempfindliche Silbersalz unter dem Gelbfilter unverändert bleibt.

Das Zustandekommen der Lichtentwicklung beim latenten Röntgenstrahlenbilde erklärte der Verfasser auf Grund seiner Untersuchungen so, daß der Röntgenstrahl mit seiner außerordentlich kleinen Wellenlänge und seinem gleichzeitig großen Durchdringungsvermögen im Bromsilber relativ zahlreiche im ganzen Korn zerstreute Zersetzungszentren erzeugt, die nun bei der nachfolgenden Belichtung mit Tageslicht sehr viel rascher eine Zunahme der Schwärzung veranlassen, als sie die ausschließlich vom Lichte getroffenen Teile der Schicht ergeben.

Ich hatte nun aber auch gefunden, daß die zuerst von den X-Strahlen und alsdann vom Lichte zersetzten Bromsilberteilchen (eine geeignete Struktur des Bromsilbers vorausgesetzt!) sehr viel weniger widerstandsfähig gegen oxydierende Agenzien geworden waren als das reine Lichtbild, so zwar, daß man das durch Licht sichtbar gemachte Röntgenbild z. B. durch Chromsäure direkt wegätzen kann.

Gestützt auf die aus der Literatur bekannten und bereits oben gekennzeichneten Fälle einer vermeintlich direkten mechanischen Wirkung des Lichtes erklärte ich nun auch anfänglich die gesteigerte chemische Reaktionsfähigkeit des latenten Röntgenstrahlenbildes nach seiner „Entwicklung“ durch Licht als die Folge einer direkten Zerstäubung des Bromsilbers durch die Röntgenstrahlen. Als dann aber, wie bereits erwähnt, H. Nordenson nachwies, daß die bisher als direkte Lichtzerstäubung aufgefaßten Fälle einer mechanischen Veränderung des Materials bei photochemischen Prozessen stets auf vorhergehende chemische Zersetzungen zurückgeführt werden können, zeigte ich, daß man das Nordensonsche Untersuchungsergebnis auch mit den Erscheinungen beim Halogensilber recht gut in Einklang bringen kann. Denn man braucht nur die ganz einleuchtende Annahme zu machen, daß das bei der photochemischen Zersetzung, sei es nun durch Licht oder andere Energiearten, immer neben dem Silber abgespaltene Halogen auch eine Veränderung der Struktur des Halogensilbers veranlaßt, wodurch dessen vergrößerte Reaktionsfähigkeit sich ohne Zwang erklären läßt.

Schultz-Sellack, dessen Versuche eine Abhängigkeit der mechanischen Veränderung des Halogensilbers von seiner che-



mischen Zersetzung keineswegs erkennen ließen, unterschied scharf zwischen mechanischer und chemischer Veränderung, und es ist nicht uninteressant, den Forscher hierüber selbst noch einmal zu hören. Er schreibt:[19])

„Die Gegenwart einer kleinen Menge von freiem Jod ist für den Vorgang der mechanischen Veränderung des Jodsilbers nötig; durch längeres Aufbewahren an der Luft oder besser durch Räuchern mit schwefliger Säure oder Baden mit jodabsorbierenden Substanzen wird die Empfindlichkeit für diese Veränderung fast ganz aufgehoben, durch wiederholtes Räuchern mit Jod aber immer wieder hergestellt.

Es ist bemerkenswert, daß die mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze, die Aufhebung der Kohäsion der Moleküle, am stärksten ist, wenn die chemische Veränderung, die Trennung der Atome in den Molekülen, am geringsten ist."

Gestützt auf die Ergebnisse von Schultz-Sellack, wonach also ein ausgeprägter Antagonismus zwischen dem chemischen und dem mechanischen, d. h. dem auf einer Strukturänderung beruhenden Bilde zu bestehen schien, konnte ich auch beim Bromsilber feststellen, daß die von Schultz-Sellack betonte Verschiedenheit der beiden „Arten" von Bildern sich auch bei der oben beschriebenen „Lichtentwicklung" des Lichtbildes unter halogenabsorbierenden bzw. halogenisierenden Agenzien nachweisen läßt. Ich verweise diesbezüglich auf meine in Bd. 15 dieser Zeitschrift, S. 215 u. 313, sowie Phot. Korr. 1910, S. 374 erschienenen Abhandlungen und die Ausführungen in meinem Buche: „Das latente Bild", die allerdings teilweise durch spätere Beobachtungen überholt wurden.

Besteht nun auch zweifellos eine Analogie zwischen dem oben von Schultz-Sellack hervorgehobenen Antagonismus bei der Trübung der jodierten Silberspiegel im Lichte und der „Lichtentwicklung" auf Bromsilberplatten unter halogenabsorbierenden Agenzien, so läßt sich doch zeigen, daß die Bedeutung des freien Jodes bzw. jodabsorbierender Agenzien bei den Schultz-Sellackschen Versuchen zum mindesten teilweise eine andere ist als dieser Forscher annahm. Denn ich konnte nachweisen[20]), daß die Jodsilbertrübung im Lichte in zwei Phasen verläuft. Legt man nämlich die belichtete Jodsilberplatte, ehe noch eine merkliche Trübung eingetreten ist, bei gewöhnlicher Temperatur und bei Ausschluß wirksamen Lichtes über eine Schale mit festem Jod, so wandelt sich das ursprünglich noch ultramikroskopisch feine Jodsilber unter dem lösenden Einflusse des Joddampfes langsam zu verhältnismäßig großen Kristallen um.[21]) Es ist dies eine Analogie

des Reifungsvorganges der Silberhaloide in Gegenwart des bromsilberlösenden Ammoniaks und in der Tat läßt sich das Jodsilbertrübungsbild anstatt durch Jod auch durch Ammoniak zum Vorschein bringen. Das belichtete Jodsilber ist anscheinend leichter löslich als das unbelichtete und die Wirkung des freien Jodes, die von Schultz-Sellack mit Recht als entscheidend für die Entstehung seiner mechanischen Bilder erkannt wurde, ist sicherlich zu einem großen Teile eben auf diese differenzierte Löslichkeit in Jod zurückzuführen. Es liegt aber nahe, diese offenbar vorhandene Löslichkeitsdifferenz den infolge der kleinen Halogen-„Explosionen“ im Innern der einzelnen ursprünglichen Teilchen entstandenen Strukturverschiedenheiten zuzuschreiben. Es würde also doch eine wenn auch sekundäre „mechanische“ Veränderung im Sinne eines zunehmenden Dispersitätsgrades vorliegen, der alsdann erst infolge einer Umkristallisation eine „Reifung“ zu größeren Teilchen folgen würde.

In analoger Weise ist auch die „Entwicklung“ des Bromsilbers durch Ammoniak von mir gedeutet worden. Belichtet man nämlich eine Trockenplatte, am besten eine feinkörnige Diapositivplatte sehr reichlich und legt sie alsdann auf eine Schale mit konz. Ammoniaklösung, so entsteht nach einiger Zeit ein Bild. Dieses besitzt aber keinerlei Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen aus Silber bestehenden entwickelten Bilde, sondern es besteht aus reinem weißen Bromsilber von stark differenzierter Teilchengröße, das durch das verdampfende Ammoniak nach dem Prinzip von Wi. Ostwald, wonach kleinere Teilchen eine größere Löslichkeit besitzen als größere, umkristallisiert wurde.[22]) Meiner Deutung dieser Vorgänge haben später A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard[23]) in ihrer Monographie: „The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions“ eine andere gegenübergestellt. Diese Forscher nehmen an, daß die Silberkeime, die in diesen Stadien der Belichtung in der Tat schon deutlich sichtbar zu sein pflegen, als Keime für die Ammoniakrekristallisation dienen können. Die Diskussion zwischen Trivelli und Sheppard einerseits, dem Verfasser andererseits[24]) ist noch im Gange und wird hoffentlich zur Entscheidung der Frage führen, ob die Annahme von inneren Strukturänderungen während der Belichtung bei der Jodsilbertrübung sowohl wie bei der Bromsilber-„Entwicklung“ mit Ammoniak berechtigt ist oder nicht.

Literatur.

1) Compt. rend. Bd. IX, S. 376.

2) Poggend. Ann. **143**. 439. 1871.

3) Siehe z. B. Rob. Hunt, Researches on Light (London 1854), Edm. Becquerel, La Lumière, Paris 1868.

4) Wiedem. Ann. **55**. 240. 1895.

5) Arch. f. wiss. Photogr. Bd. I, S. 241; Ann. d. Phys. **16**. 193 u. 417. 1905.

6) Physikal. Zeitschr. 24. Jahrg., S. 329, 1924.

7) Phot. Korr. 1910, S. 236; Koll.-Zeitschr. Bd. VII, 1910, S. 42; Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 4 u. f.

8) Arch. f. wiss. Photogr. Bd. I, S. 40.

9) Ann. d. Phys. **47**. 443. 1889.

10) Zeitschr. f. wiss. Phot. **15**. 1. 1915.

11) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912, S. 215.

12) I. M. Eder, Einl. in d. Negativverf. 2. Aufl. Halle 1895, S. 111.

13) Koll.-Zeitschr. **17**. 27. 1915; Phot. Industrie 1915, S. 444.

14) Vergl. hierzu Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912, S. 217.

15) S. auch E. Englisch, Arch. f. wiss. Phot., Bd. II, S. 233, 1901.

16) Phot. Industrie 1921, Nr. 40.

17) Auf unrichtige Angaben, wonach sogar zwischen der gewöhnlichen Entwicklung und der nach dem primären Fixieren (bei hochempfindlichen Platten!) kaum noch Unterschiede bestehen sollen, komme ich später zurück.

18) Literatur und nähere Beschreibung dieser Versuche findet man in des Verfassers Büchern: „Die Röntgenographie", Halle 1909 und „Das latente Bild", Halle 1911. Vgl. auch diese Zeitschr. **15**. 125. 1915; **15**. 313. 1916; Phot. Korr. 1909, S. 269, 339, 579; 1910, S. 21; 1913, S. 71.

19) Poggend. Ann. **143**. 439. 1871.

20) Phot. Rundschau 1909, S. 245.

21) Vgl. Lüppo-Cramer, „Über Lichtreifung", Koll.-Zeitschr. **16**. 77. 1917; Phot. Rundschau 1914, S. 117.

22) Koll. Zeitschr. **10**. 295. 1912; **11**. 74. 1912; Phot. Korr. 1912, S. 524.

23) Eastman Kodak Co Rochester N. Y. 1921.

24) Koll.-Zeitschr. **35**. 172. 1924; Phot. Industrie 1924, Nr. 45.

Eingegangen am 1. März 1925.

Zur Kenntnis des Reifungsprozesses.

(Vierte Mitteilung.)

Von

Lüppo-Cramer.

Unter den bisher besprochenen Emulsionsarten nehmen die vom Typus der Lippmannemulsion eine besondere Stellung ein, insofern als bei der Reifung des höchstdispersen Bromsilbers auch stets eine auf der intermediären Lösung beruhende unverkennbare Vergrößerung des ursprünglichen Kornes (sogen. Ostwald-Reifung) eintritt. Diese ist schon ohne mikroskopische Untersuchung an der beim Erwärmen bald eintretenden Trübung der ursprünglich ganz klar durchsichtigen Emulsion zu erkennen. Die Trübung wird hier allerdings nie etwa so stark, daß Platten normaler Schichtdicke nicht noch stark durchscheinend blieben.

Erhitzt man Lippmannemulsionen mit einem Gehalt von 3 % AgJ 20 Stunden lang bei etwa 60°, so erhält man, wie früher mitgeteilt, Empfindlichkeitssteigerungen auf etwa das 2000 bis 3000fache der ursprünglichen. Behandelt man nun derartig gereifte Schichten mit Chromsäuremischung, so ist der Empfindlichkeitsrückgang von derselben Größenordnung wie bei den früher erwähnten hochempfindlichen: bei der Bestrahlung im diffusen Tageslichte unter Eder-Hecht-Skalen von wenigen Minuten zeigte die ursprüngliche Emulsion 80°, nach der Behandlung mit Chromsäure nur mehr 44°, während die ungereifte auf diese Einwirkung überhaupt kaum reagierte. Die Verminderung der Lichtempfindlichkeit kann auch hier wohl nur der Zerstörung der Reduktionskeime zur Last gelegt werden.

Wurden nun die gereiften Schichten neben den ursprünglichen ungereiften der gleichen oxydativen Behandlung unterworfen, so zeigte die gereifte Lippmannemulsion noch 30 Grade mehr als die ungereifte, während bei früheren Versuchen mit weniger feinkörnigen Emulsionen die gereiften nach der Zerstörung ihrer Reduktionskeime niemals mehr eine höhere Empfindlichkeit gezeigt hatten als die ursprünglichen. Die Differenz von 30° in der Empfindlichkeit der gereiften kornlosen Emulsion gegenüber ihrem Ausgangsmaterial nach der Chromsäurebehandlung muß also wohl auf die höhere

Lichtabsorption in der trüben Schicht zurückgeführt werden, einen Faktor, der in diesem Dispersitätsgebiete eine sehr große Rolle spielt, während der Verschiedenheit der Lichtabsorption in Emulsionen normaler Korngröße wohl nur eine sekundäre Bedeutung mehr zukommt.

Die wohl hauptsächlich der erhöhten Lichtabsorption zuzuschreibende Reifung, die an der Zunahme der Trübung ohne weiteres zu erkennen ist, spielt besonders bei den Chlorsilberemulsionen für den Auskopierprozeß eine Rolle. Reduktionskeimbildungen kommen bei diesen Reifungen, trotzdem leicht lösliche Silbersalze zugegen sind, wohl weniger in Betracht, weil immer in ziemlich stark saurer Lösung gearbeitet wird; bei Kollodiumemulsionen sind sie ganz ausgeschlossen. Einige Angaben über die Reifung solcher Emulsionen, deren Einfluß auf die Anlauffarbe und die Bedeutung des Bromsilbers im Auskopierprozeß findet man in einer älteren Arbeit des Verfassers.[1])

Im Verhältnis zu der großen Literatur über die Reifung des Bromsilbers in ihren höheren Stadien ist das gleiche Gebiet des höchstdispersen Halogensilbers, wie es vor allem im Auskopierprozeß vorliegt, erst sehr wenig bearbeitet. Die anscheinend größere Kompliziertheit der Probleme im ersteren Falle mag ein Grund gewesen sein, daß die Forscher von ihnen mehr angezogen wurden, vielleicht gibt aber auch die experimentelle Schwierigkeit, daß man mit dem gewöhnlichen Mikroskop die Beobachtungen im Stadium der höchsten Dispersität nicht mehr mit genügender Sicherheit anstellen kann, eine Erklärung für die auffallend geringe Beachtung der Vorgänge auf diesem Gebiete. Ich verweise hier außer auf Eders Handbuch[2]) nur auf eine neuere zusammenfassende Arbeit von F. Formstecher[3]) sowie eine eigene Veröffentlichung, die die ältere Literatur mit heranzieht.[4])

Einen besonderen Standpunkt in bezug auf den Auskopierprozeß nehmen neuerdings Fr. Weigert und W. Schöller[5]) ein. Diese Forscher stellten analytisch fest, daß in den Auskopierschichten das Chlorsilber selbst nur wenig zur photochemischen Schwärzung beiträgt und daß praktisch nur die überschüssigen Silbersalze als Quelle für das im Lichte ausgeschiedene Silber in Betracht kommen. Sie schließen daraus, daß das Chlorsilber weder selbst lichtempfindlich sei, noch in merklicher Menge das Silber liefere, aus dem das photographische Positiv besteht. Lichtempfindlich sei lediglich das metallische kolloide

Silber, das natürlich in frischen unbelichteten Emulsionen nur in verschwindender Menge als Verunreinigung vorkomme. Wie es mit reinem bindemittelfreiem Chlorsilber steht, das sich doch auch im Lichte stark färbt, wird von Weigert und Schöller unerörtert gelassen.

Daß das Chlorsilber sich in Gegenwart von löslichen Silbersalzen viel stärker schwärzt als in reinem Zustande, ist sehr lange bekannt. Von dieser Tatsache zu der Theorie, das Chlorsilber sei an sich überhaupt nicht lichtempfindlich, ist aber ein großer Schritt, zumal die Rolle der löslichen Silbersalze als chemischer Sensibilisatoren, d. h. halogenabsorbierender Substanzen schon sehr frühzeitig ganz plausibel gedeutet wurde und seitdem nie ein Anlaß vorlag, an der Richtigkeit dieser naheliegenden Erklärung zu zweifeln. Man hat immer angenommen[6]), daß das Wachsen der Silberteilchen im Auskopierprozeß auf Kosten der organischen Silbersalze erfolge, derart, daß das abgespaltene Chlor an der Kornoberfläche des Chlorsilbers durch Reaktion mit den Silbersalzen wieder neues Chlorsilber bilde, das sich dann weiter zersetze und so fort. Diese Annahme steht nicht nur mit allen früher bekannten Tatsachen, sondern auch mit den Schöllerschen Analysen im besten Einklang. Es handelt sich um einen Spezialfall der chemischen Sensibilisation durch die Silbersalze, für die sich auch zahlreiche andere Körper eignen, die kein Silber zu enthalten brauchen, wenn sie nur Chlor absorbieren.

Wenn also auch Weigert und Schöller offenbar darin zu weit gehen, daß sie dem reinen Chlorsilber an sich die Lichtempfindlichkeit absprechen und alles dem Silber zuschreiben wollen, so kann man doch nach allem nicht bestreiten, daß die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloide, zumal bei nachfolgender Entwicklung durch bereits von der Reifung her in ihnen vorhandene Spuren von Silber in einem so hohen Grade erhöht werden kann, daß demgegenüber andere Einflüsse zurücktreten. Gerade aber beim Auskopierprozeß tritt wie schon erwähnt, eine Reifungsreduktion wohl nur in seltenen Fällen ein, wenn auch das erste einmal durch Belichtung entstandene Silber als ein „Autosensibilisator“ (Weigert a. a. O. S. 644) für den weiteren Fortgang des Schwärzungsprozesses wirkt und vor allem die spektrale Empfindlichkeit verbreitert (Becquerel-Effekt)[7]).

Nebenbei bemerkt haben Weigert und Schöller gerade nur

unter der Annahme, daß gar nicht das Chlorsilber selbst, sondern lediglich das metallische Silber in den Chlorsilbermizellen lichtempfindlich sei, geglaubt, das Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz wenigstens einigermaßen befriedigend bestätigen zu können. Da aber ihre Prämisse, daß das Chlorsilber gar nicht lichtempfindlich sei, offenbar falsch ist, so trifft wohl auch auf den Auskopierprozeß die Äußerung von Schöller (l. c. S. 59) zu, daß das Einsteinsche Gesetz bei den meisten realen photochemischen Reaktionen infolge von sekundären Ursachen und von Komplexbildung nicht bestätigt werden kann. Man vergleiche hierzu auch Äußerungen von The Svedberg.[8])

Die Verhältnisse bei der direkten Schwärzung sind nicht nur für den eigentlichen Auskopierprozeß von Bedeutung, sondern sie spielen auch bei den Bromsilber-Photometerpapieren eine Rolle[9]), die man nach M. Andresens Vorgang zweckmäßig mit Nitrit als Halogenabsorbens imprägniert. Da es mir bei meinen Versuchen besonders wieder auch darauf ankam, daß ein verschiedener Jodsilbergehalt der zu vergleichenden Emulsionen nicht zu Fehlschlüssen führte, verwendete ich bei allen Emulsionen einen AgJ-Gehalt von 3 Prozent.

Es ist bekannt[10]) und verständlich, daß im allgemeinen die als Endeffekt erreichbare photochemische Schwärzung des Halogensilbers ceteris paribus um so größer ist, je kleiner das Korn, weil das Halogen hier am leichtesten entweichen und bei Gegenwart von halogenabsorbierenden Agenzien am besten an seiner regressiven Tendenz gehindert werden kann. In bezug auf den Schwellenwert und den Beginn der Gradationsskala tritt aber auch bei Chlorsilberauskopierschichten mit einem Kornwachstum eine Erhöhung der Empfindlichkeit auf.

Im Verlaufe einer Untersuchung, die ursprünglich das Ziel verfolgte, eine möglichst hochempfindliche Emulsion für das direkte Anlaufen im Lichte herzustellen, wurde folgende ammoniakalische Bromsilberdiapositivemulsion als gut geeignet befunden.

Zu einer 45° warmen Lösung von 10 g Gelatine, 10 g KBr und 0,3 g JK in 150 g Wasser wurde eine 20° warme Lösung von 10 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser, der konz. Ammoniak bis zur Klärung zugefügt war, innerhalb 4—5 Minuten langsam (tropfenweise) zugegeben. Alsdann wurden 5 ccm konz. Salzsäure, verdünnt mit 10 ccm Wasser zugefügt. Letzteres geschieht nur, um bei stark kalkhaltigem Waschwasser einen allzu starken Niederschlag

von $CaCO_3$ durch das Ammoniak zu verhindern, der oft eine unschöne Mattierung der Schicht („Kalkkorn“) zur Folge hat. Alsdann wird eine Lösung von 30 g Gelatine in 100 ccm Wasser zugefügt und nach dem Erstarren auf Eis und genügender Zerkleinerung in „Nudeln“ die Emulsion so lange in fließendem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Nesslers Reagens nicht mehr NH_3 anzeigt.

Man erhält so eine gute mittelkörnige Emulsion von der Empfindlichkeit guter Diapositivplatten „für schwarze Töne“, die sich nach dem Imprägnieren mit 2 proz. Natriumnitritlösung sehr gut für das direkte Anlaufen von Photometerpapieren eignet, wie man sie nach Eder[11]) für mannigfache wissenschaftliche und medizinische Zwecke verwendet.

Man kann nun solche Emulsionen nach dem Waschen durch 2 bis 3 stündiges Erhitzen auf 60° noch um etwa 30° Eder-Hecht in ihrer Empfindlichkeit im gewöhnlichen photographischen Sinne erhöhen, ohne daß Schleierbildung erfolgt. Es tritt auch hierbei eine starke Reduktionskeimbildung ein, wie die Behandlung mit Chromsäuremischung zeigt. Während die nicht nachgereifte Emulsion (Dia A) bei einer bestimmten willkürlichen Lichtquelle 50°, die gereifte (Dia B) 82° Eder-Hecht zeigte, hatten beide nach der Chromsäurebehandlung nur mehr 20°.

Wie in früher[12]) beschriebenen Fällen hatten die Reduktionskeime beim direkten Anlaufen der nicht sensibilisierten Platten im Lichte eine nicht unerhebliche Verlängerung der Skala zur Folge; waren die Schichten aber mit Nitrit imprägniert, so trat sonderbarerweise das Umgekehrte ein: die ungereifte Platte Dia A zeigte einige Grade mehr als Dia B. Wie Nitrit wirkte auch die Imprägnierung mit Silberzitrat oder Hydrochinon. Es ist also nicht zu empfehlen, für den erwähnten Zweck der Herstellung eines mit Halogenabsorbentien imprägnierten Photometerpapieres die angegebene Diapositivemulsion einer weiteren Reifung zu unterwerfen, da die hierbei in Betracht kommende „Empfindlichkeit“ hierdurch nicht erhöht, sondern sogar verringert wird. Vergleiche mit hochempfindlichen Negativemulsionen des gleichen AgJ-Gehaltes, die im Entwicklungsprozeß die Dia A um annähernd 50° E.-H. übertrafen, zeigten auch, daß diese zwar ohne Imprägnierung mit einem chemischen Sensibilisator gegenüber der direkten photochemischen Schwärzung etwas, d. h. einige wenige Grade empfindlicher waren als Dia A, daß nach der Imprägnierung mit Nitrit usw. aber auch



hier sogar die Dia A um 8 bis 10° überlegen war. Dies bezieht sich immer nur auf die noch deutlich ablesbaren letzten Sensitometergrade. Daß die feinerkörnigen Platten im Stadium der langen Belichtung stets überlegen in bezug auf die erreichbare Schwärzung sind, wurde schon oben erwähnt. Der Jodsilbergehalt wirkte übrigens auch unter diesen Umständen günstig auf die direkte photochemische Empfindlichkeit der Dia A.

Die Unterschiede im direkten Anlaufen chemisch gleich zusammengesetzter aber verschieden weit gereifter Emulsionen sind also jedenfalls im Verhältnis zu den großen Differenzen in der „photographischen" Empfindlichkeit gering, zum mindesten kann man von dem direkten Anlaufen einer Bromsilberschicht nicht auf ihre Empfindlichkeit im gewöhnlichen photographischen Sinne schließen.

Literatur.

1) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 54 u. f.
2) Eder, Die photogr. Kopierverf. m. Silbersalzen, Halle 1887.
3) Atelier d. Photogr. 1916.
4) Phot. Industrie 1913, S. 1627.
5) Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wiss. 1921, XXXIX, S. 641; nach Versuchen von W. Schöller, Inaug.-Diss. Leipzig 1921: „Zur Photochemie des photograph. Auskopierprozesses".
6) Eder, Handb. Bd. IV, 2. Aufl. Halle 1899, S. 17.
7) Vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1909, S. 269, 339, 579; 1911, S. 270; 1913, S. 61. Phot. Rundschau 1913, S. 107. Phot. Industrie 1915, S. 295; 1916, S. 238; daselbst frühere Literatur.
8) Brit. Journ. of Phot. Juli 1922.
9) Kissling, Eders Jahrb. 1896, S. 436. M. Andresen, Jahrb. 1899, S. 148. I. M. Eder, Jahrb. 1903, S. 300. Phot. Korr. 1902, S. 507.
10) Eder, Kopierverf. a. a. O. S. 48. Lüppo-Cramer, Phot. Probleme a. a. O.
11) Eder, a. a. O. Siehe auch Eder, „Ein neues Graukeilsensitometer", Halle 1920.
12) Diese Zeitschr. 23. 88. 1924.

(Eingegangen am 1. März 1925.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Metzger & Wittig, Leipzig.

XXIII. Band. Heft 8–10.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser

o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum

o. ö. Professor an der Universität Gießen



1925

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.—, bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 24.40, im Ausland Rm. 24.80.

August 1925

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Seite

Alfred Krethlow, Optische und magnetische Rotationsdispersion, Dispersion, Dichte und Absorptionsspektra chemisch homologer Körper. Mit 8 Figuren im Text 233

W. Meidinger, Silberbestimmung in photographischen Präparaten 282

Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Reifungsprozesses. (Fünfte Mitteilung.) . 286

Lüppo-Cramer, Das Silber in der Photographie 294

Helmut Naumann, Ein spektrales Weißlichtfilter. Mit 8 Figuren im Text . 303

Karl Schaum und Walter Schleußner, Über photochemische Potentialänderungen. Mit 1 Figur im Text 319

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIII. Band. 1925. Heft 8—10.

Optische und magnetische Rotationsdispersion, Dispersion, Dichte und Absorptionsspektra chemisch homologer Körper.

Von

Alfred Krethlow.

Mit 8 Figuren im Text.

A. Einleitung.

Seit der Entdeckung der natürlichen Drehung durch Arago 1811 bemüht man sich mit mehr oder weniger Erfolg rein empirisch eine Formel aufzufinden, welche die Drehungsdispersion in ihrem vollständigen Verlaufe wiedergibt, oder das höhere Ziel zu erreichen mit einer Theorie die Erscheinung zu erklären. Beides ist bis heute noch nicht gelungen, ebensowenig, wie eine befriedigende Lösung des noch schwierigeren Problems der magnetischen Drehung der Polarisationsebene.

Messungen der natürlichen und magnetischen Drehung führten G. Wiedemann (1) auf den Gedanken, daß zwischen beiden Erscheinungen ein Zusammenhang vorhanden sein könnte. Diese, in der Literatur unter dem Namen „Wiedemannsches Gesetz" bekannte Vermutung war der Anlaß dazu, daß theoretisch abgeleitete Formeln, die zur Darstellung der Dispersion der natürlichen Drehung aufgestellt worden waren, auch für die magnetische Drehung Anwendung fanden. Ein solches Vorgehen vermag aber begreiflicherweise nicht zu befriedigen.

Daß ein eventueller Zusammenhang zwischen natürlicher und magnetischer Drehung nur formell sein kann, zeigt die meistens sehr starke Abhängigkeit der spezifischen natürlichen Drehung von der Konzentration der aktiven Substanz in einer Lösung und vom Lösungsmittel und die fast vollständige Unabhängigkeit der magnetischen Drehung hiervon. Bei manchen Substanzen läßt sich überhaupt keine Abhängigkeit der magnetischen Drehung von der Konzentration nachweisen. Dies wurde von Verdet (2) als allgemeines Gesetz angenommen.

Der erste, der für die natürliche Drehung die Größe der Drehungswinkel für die verschiedenen angewandten Wellenlängen des linear polarisierten Lichtes, also die Drehungsdispersion, durch eine Formel darzustellen versuchte, war Biot (3). Er glaubte aus seinen Messungen schließen zu dürfen, daß die Drehungswinkel umgekehrt proportional dem Quadrate der verwendeten Wellenlängen seien, also

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} \quad \text{oder} \quad \alpha\lambda^2 = \text{const.}$$

Spätere Messungen haben gelehrt, daß diese Gleichung den Beobachtungen nicht genügt und durch die Formel

$$\alpha = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

zu ersetzen ist. Diese Gleichung ist bekannt als die Stefansche Formel (4). Auch sie genügt den Beobachtungen noch nicht. Besser bewährt hat sich die Boltzmannsche Formel (5):

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \frac{C}{\lambda^6} + \cdots$$

mit deren Hilfe man durch Verwendung mehrerer Konstanten A, B, C die Beobachtungen, wenigstens für Quarz, gut darstellen kann (6).

Diese Formeln haben aber alle den Nachteil, daß sie rein empirisch sind.

Mehr Interesse verdienen die auf Grund einer theoretischen Überlegung abgeleiteten Beziehungen. So erhält Lommel (7) die Gleichung:

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)^2},$$

wo A und λ_0 Konstante sind.

Drude (8) erhält, indem er zu seinen Voraussetzungen, mit denen er die Dispersionsformeln ableitet, noch Glieder hinzufügt, die den schraubenartigen Charakter der Erscheinung zum Ausdruck bringen, als Lösung die Beziehung:

$$\alpha = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

wo sich die Summe über alle diejenigen Elektronengattungen erstreckt, die zur Drehung beitragen. Die verschiedenen λ_0 bedeuten hierbei die Eigenschwingungen dieser Elektronen. Die k sind Konstante.

Diese Formel wird heute von den Chemikern für die Charakterisierung der optisch aktiven Substanzen fast ausschließlich benutzt.

Schon durch ein Glied der Summe wird die Rotationsdispersion ganz gut dargestellt.

Lowry (9) bezeichnet eine Rotationsdispersionskurve, die der eingliedrigen Drudeschen Formel genügt, als „einfache Dispersionskurve", eine solche, bei der zwei oder mehr Glieder erforderlich sind, als „zusammengesetzte Dispersionskurve". Im letzteren Falle kann, wenn die beiden Glieder ungleiches Vorzeichen haben, anomale Rotationsdispersion vorliegen.

Anomale Rotationsdispersion tritt ein, wie auch die anomale Dispersion, wenn in dem untersuchten Spektralgebiet ein Absorptionsstreifen liegt, wenn also die Lichtschwingung mit einer Elektronenschwingung im Atom oder Molekül in Resonanz ist. Rotationsanomalie braucht nun, wie verschiedene Beobachtungen zeigen, gar nicht direkt mit einem Absorptionsstreifen zusammenzufallen. Cotton (10) erklärt dies in einer Arbeit vom Jahre 1895 so, daß bei schwach gelb gefärbten Substanzen schon ein selektives Absorptionsband im Ultravioletten aber nahe dem sichtbaren Spektralgebiet genügt, um anomale Rotationsdispersion im sichtbaren Teile des Spektrums hervorzubringen. Rupe und Silberstrom (11) haben diese Frage geprüft und später auch ich auf Veranlassung von Hagenbach (12). Ein unzweideutiges Resultat ergab sich aber aus den Messungen nicht.

Für die normale Rotationsdispersion in homologen Reihen wurde von Hagenbach (13) in einer Arbeit vom Jahre 1915 bemerkt, daß sich die Drehung sämtlicher Homologen nur durch eine Konstante, den sogen. „spezifischen Faktor" unterscheidet. Ist also die Rotationsdispersion einer Substanz durch eine Funktion $f(\lambda)$ gegeben, so lassen sich die Rotationsdispersionen der anderen Homologen dieser Gruppe darstellen als Funktion $cf(\lambda)$, wo c den für jede Substanz konstanten spezifischen Faktor darstellt. Als Dispersionsgleichungen $f(\lambda)$ benutzte er die Gleichungen von Stefan und Boltzmann.

Als Folge des spezifischen Faktors ergibt sich die zweite Aussage Hagenbachs, daß bei Differenzbildung zweier Drehwinkel etwa $\alpha_F - \alpha_C$ für die verschiedenen Glieder einer homologen Reihe neue Winkel α_a folgen, die alle zu ein und derselben Wellenlänge λ_a, der sogen. charakteristischen Wellenlänge gehören. Diese Wellenlänge λ_a berechnet Hagenbach mittels der Stefanschen Formel.

Die erste Aussage wurde meines Wissens in der Literatur gar



nicht weiter berücksichtigt. Aus der zweiten benutzt Rupe (14) das λ_a zur Charakterisierung seiner Substanzen; daneben verwendet er noch, wie in der Chemie allgemein üblich, das λ_0, das sich aus der Drudeschen Formel ergibt.

So gut die Drudesche Formel zur Darstellung der Rotationsdispersion geeignet ist, so besitzt doch die Theorie den Mangel, daß in ihr Faktoren, die eine Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Lösungsmittel und von der Konzentration zum Ausdruck bringen, nicht vorkommen.

Diese Abhängigkeit sowohl von der Konzentration als auch vom Lösungsmittel suchen Lorentz (15) und Livens (16) zu berücksichtigen, indem sie für die aktive Substanz einen, durch die äußere Kraft E hervorgerufenen Polarisationszustand annehmen und nun die Einwirkung der verschiedenen Moleküle aufeinander und die Kraft, die von der asymmetrischen Struktur der Moleküle herrührt, in Rechnung setzen. Livens erhält so für die spezifische Drehung die Gleichung:

$$[\alpha] = r v^2 (n_2 - 1)\left(n^2 - 1 + \frac{1}{a}\right) \cdot$$

Hierin bedeuten: v die Frequenz des benutzten Lichtes, n den Brechungsindex und a und r Konstante. a hängt von der Frequenz v ab und r von der Frequenz und von der aktiven Substanz.

Die Lorentz-Livenssche Theorie geht jedoch nicht auf die Frage ein, warum die Drehung an die Asymmetrie des Moleküls gebunden ist. Diesen Punkt haben nun einige neuere Theorien berücksichtigt und im Anschluß hieran weitere, nicht nur die optische Aktivität betreffende Konsequenzen gezogen. Es sind dies die Arbeiten von Born (17), Gray (18), Landé (19) und Oseen (20).

In allen diesen Theorien werden Moleküle ohne irgend eine Symmetrieebene angenommen. Die in diesen Molekülen vorhandenen Teilchen, die sog. Resonatoren, sind miteinander gekoppelt und haben einen Abstand voneinander, der gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichtes nicht vernachlässigt wird.

Die Konsequenzen, die sich aus diesen Theorien ziehen lassen, sind einesteils bis zu einem gewissen Grade durch frühere Experimente bewiesen, andernteils bloß qualitativer Natur, oder dem Experimente nicht ohne weiteres zugänglich.

Born (21) findet u. a., daß eine Eigenfrequenz, die auf die natürliche Drehung oder die Elliptizität einen Einfluß hat, auch die Refraktion beeinflussen muß.

Nach Oseen (22) wird für ein Gemisch von aktiven und inaktiven Stoffen

$$\frac{\alpha}{\left(2 + \frac{c^2}{q^2}\right)^2}$$

eine lineare Funktion der Konzentration der aktiven Komponente. Hierbei ist α der Drehungswinkel, c die Lichtgeschwindigkeit und q die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in dem Gemisch. In dieser Theorie ist nur die Drehung der aktiven Moleküle allein, nicht aber eine eventuelle Drehungsvermehrung oder -verminderung durch aktive Molekülaggregate vorausgesetzt.

Die Lorentz-Livenssche und die nachher genannten Theorien sind bisher, soweit ein Zusammenhang zwischen Drehung und Brechungsindex in Betracht kommt, von Golse (23), Peacock (24) und Wetterfors (25) geprüft worden. Alle benutzen für verschiedene aktive Substanzen mehrere Lösungsmittel. Wetterfors, der als erster Messungen über die spezifische Drehung und Brechungsindizes aktiver Lösungen für verschiedene Wellenlängen zur Prüfung der genannten Theorien angestellt hat, findet, daß keine der Theorien mit den experimentellen Resultaten in Einklang steht.

Ich habe mir nun die folgenden Aufgaben gestellt: Es sind zu prüfen:

1. Das Wiedemannsche Gesetz.
2. Das Verdetsche Gesetz.
3. Die Berechtigung der in der Chemie fast ausschließlich verwendeten Drudeschen Formel und des Hagenbachschen Gesetzes betreffend homologe Reihen.
4. Die Lorentz-Livenssche und Oseensche Theorie.
5. Das Cottonsche Phänomen.

B. Apparatur.

I. Polarisationsapparat.

Zur Messung der natürlichen und magnetischen Drehung diente ein Lippichscher (26) Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfelde von der Firma Schmidt & Hänsch.

Das Licht durchläuft bei ihm ein Glansches Polarisationsprisma mit geraden Endflächen und passiert dann zwei kleinere, die je nur ein Drittel des Gesichtsfeldes einnehmen und die wegen der damit verbundenen Schwächung des Lichtes keine geraden Endflächen besitzen. Die Hauptschnitte dieser beiden kleineren Polarisations-

prismen sind parallel zueinander und bilden mit dem großen den Halbschattenwinkel *e*. Mittels eines kleinen feststellbaren Hebels läßt sich dieser Winkel *e* verändern und damit auch die Empfindlichkeit der Apparatur. Mit der Veränderung von *e* ist auch eine Änderung der Nullstellung des Analysators verbunden, die bei letzterem mit Hilfe einer kleinen Schraube, durch welche eine Drehung des Analysator-Nicols bewirkt wird, wieder korrigiert werden kann.

Da mit dem Fernrohr auf die Kanten der beiden Halbprismen visiert wird, so ist zur Erlangung guter Beobachtungsresultate notwendig, daß diese Kanten sehr genau geschliffen sind. Ist dies nicht der Fall, so erhält man im Gesichtsfelde keine schmalen und scharfen Trennungslinien, sondern dunkle breite Streifen.

Bei dem verwendeten Halbschattenapparat war das Gesichtsfeld in dieser Beziehung einwandfrei. Daß bei jeder Messung für einen genau zentrierten Strahlengang in der Apparatur gesorgt wurde, braucht wohl kaum weiter erwähnt zu werden.

Die Ablesungen am Teilkreis ließen sich mit Hilfe zweier um 180^0 voneinander entfernten Nonien auf $0{,}01^0$ genau ausführen. Die beiden Ablesungen stimmten auf $0{,}002^0$ miteinander überein.

Eichung des Monochromators.

Bei Untersuchungen über das optische Drehvermögen spielt die Monochromasie und der Schwerpunkt der verwendeten Lichtart eine Hauptrolle. Meistens werden deshalb Spektrallinien aus dem Bogenspektrum verschiedener Metalle oder der Quecksilberlampe verwendet. Da dies aber wegen Regulierung und Justierung etwas umständlich ist, benutzt man in der Technik und in chemischen Laboratorien ein mehr oder weniger breites Spektralgebiet, das aus dem kontinuierlichen Spektrum einer Nernstlampe ausgeblendet wird. Man erhält aber hiermit nur dann gute und einwandfreie Beobachtungsresultate, wenn man die Breite und den Schwerpunkt des ausgeblendeten Spektralteiles kennt.

Die in dieser Arbeit angeführten Beobachtungsresultate sind mit einem solchen Apparate erhalten worden. Das zur Verwendung gelangte Spektralgebiet ist aber genau definiert und ebenso dessen Schwerpunkt.

Vor der Benutzung des Apparates habe ich die Dispersionskurve des Monochromators mit Hilfe eines Zink-, Kupfer- und Kobaltbogens sowie der Natriumflamme aufgenommen. Diese Bestimmung geschah mit 0,01 mm breitem Ein- und Austrittsspalt des

Lichtes. Aus den Abmessungen des Monochromators ergab sich dann die Breite des Spektrums am Austrittsspalte.

Ich habe nun für die vorliegende Dispersionskurve die Gleichung aufgestellt. Durch Differentiation erhielt ich die Tangente für jeden Punkt an dieser Dispersionskurve, mit deren Hilfe ich weiter die Breite des durch den Austrittsspalt aus dem kontinuierlichen Spektrum des Nernstbrenners ausgeblendeten Spektralgebietes berechnen konnte.

Von den zwei Möglichkeiten, den Austrittsspalt konstant zu lassen, also die Breite des ausgeblendeten Teiles in Angström-Einheiten zu variieren, oder den Spalt zu variieren und das ausgeblendete Spektralgebiet für jede zur Messung benutzte Lichtfarbe konstant zu lassen, benutzte ich die zweite. Es zeigte sich nämlich, daß der mittlere Fehler hierbei bedeutend kleiner wurde als bei der ersten Methode.

Die Breite des ausgeblendeten Spektralgebietes betrug 10,2 A.-E. Ich habe die Dispersionskurve hierfür als linear angenommen und das Mittel, unter Berücksichtigung der Breite des Spaltes beim Eichen, als optischen Schwerpunkt betrachtet. Die Drehungswinkel der untersuchten aktiven Substanzen habe ich für folgende optischen Schwerpunkte bestimmt:

6548,0 A.-E.
5893,0 „
5441,9 „
4861,4 „
4548,4 „
4306,4 „

II. Magnetfeld.

Für die Bestimmung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene kommen zur Erzeugung eines Magnetfeldes zwei Fälle in Betracht:

1. Erregung mittels Elektromagneten,
2. Erregung mittels Spule ohne Eisenkern.

Da die mir zur Verfügung gestellte Substanzmenge durchschnittlich 5—10 ccm betrug, so wählte ich die zweite Methode, insbesondere auch deshalb, weil sich mit ihr viel leichter ein homogenes Feld erzielen läßt. Für die Spulenkonstruktion war maßgebend, mit möglichst geringem Wicklungsquerschnitt ein möglichst starkes Feld zu erhalten, ohne daß sich die im Innern der Spule

befindliche Substanz erwärmt. Es wurde deshalb vom Institutsmechaniker folgende Spule nach meinen Angaben gebaut: Länge 44 cm, Durchmesser 15 cm, versehen mit einem Wasserkühlmantel im Innern. Die Maße sind aus der Zeichnung ersichtlich (Fig. 8, siehe Seite 278). Der verwendete Kupferdraht hatte einen Durchmesser von 3,0 mm, war zweimal mit Baumwolle umsponnen und hatte ein Totalgewicht von 42 kg. Die Spule wurde in zwei Hälften gewickelt, die parallel geschaltet werden können. Die gesamte Drahtwindungszahl betrug 2180 Windungen bei einem Gesamtwiderstande von 1,65 Ohm. Bei der benutzten Spannung (Akkumulatoren) von 120 Volt konnte ein Strom von 60 Amp., allerdings nur kurze Zeit, durch die Spule getrieben werden. Das Feld war dann von der Größenordnung von 3600 Gauss.

Die genaue Feldstärkebestimmung habe ich mit der magnetischen Drehung des Wassers ausgeführt. Diese wurde absolut von Rodger und Watson (27) und von Agerer (28) für Na-Licht bei der Temperatur von 20° bestimmt. Die von ihnen übereinstimmend angegebene Verdetsche Konstante ist:

$$R = 0{,}01309,$$

wo R definiert ist durch:

$$R = \frac{\alpha'}{l\,H\cos\beta},$$

dabei bedeuten:

α' die magnetische Drehung in Minuten,
H die Feldstärke in Gauss,
l die Länge der Schicht in cm und
β den Winkel des Lichtstrahles mit der Feldrichtung.

Ich habe die Messung unter den gleichen Bedingungen wiederholt mit einem Glasrohre von 4,9968 cm Länge. Die Stromstärke bestimmte ich wie bei allen späteren Messungen, mit einem Siemens-Präzisionsampèremeter von 75 Amp. Meßbereich. 0,1 Amp. konnte hiermit noch genau geschätzt werden.

Das benutzte destillierte Wasser wurde vor der Verwendung durch längeres Kochen luftfrei gemacht und dann in die mit Salpetersäure und Alkohol gereinigte Polarisationsröhre eingefüllt.

Die Temperatur der im Polarisationsrohr befindlichen Flüssigkeit habe ich indirekt bestimmt dadurch, daß ich die Temperatur des ein- und ausfließenden Kühlwassers zum speziellen Kühlmantel des Polarisationsrohres maß und den Mittelwert hieraus gleich der Temperatur der zu untersuchenden Substanz setzte. Dies ist ohne

weiteres gestattet, da die Zuführungen des Kühlwassers zum Polarisationsrohr vollständig symmetrisch verliefen. Die Thermometer waren an ein Normal angeschlossen.

Die Messung führte ich so aus, daß ich für verschiedene Stromstärken die magnetische Drehung maß und die erhaltenen Drehwinkel, ausgedrückt in Graden, durch die doppelte Stromstärke dividierte. Dieser Quotient $D/2J$ zeigte keine Abhängigkeit von der angewandten Stromstärke, d. h. die Feldstärke ist genau proportional der Stromstärke. Dieses $D/2J$ habe ich in zwei zwei Monate auseinander liegenden Meßreihen von je etwa 30 Einzelablesungen bestimmt zu:

$$0{,}033124 \text{ und } 0{,}033122,$$

also Mittelwert:

$$\frac{D}{2J} = 0{,}033123 \pm 0{,}000020.$$

Die Übereinstimmung ist bemerkenswert.

Hiermit berechnet sich die Feldstärke zu 30,3838 Gauss für 0,5 Amp. in meiner Spule also 3646,0 Gauss für 60 Amp. Die Verdetsche Konstante der später untersuchten Substanzen wird einfach durch Division der Größe $D/2J$ durch 2,5304 erhalten, wie man sich durch Berechnung aus $R = \frac{\alpha'}{l\,H \cos\beta}$ leicht überzeugen kann.

Bei der Bestimmung der magnetischen Drehung irgend einer Flüssigkeit ist nun selbstverständlich zu berücksichtigen, daß die magnetische Drehung der Glasverschlußplatten des Polarisationsrohres in der Ablesung enthalten ist, ebenso eine eventuelle Drehung, die durch die Einwirkung des Feldes auf die Nicols etc. hervorgerufen sein könnte. In den vorher angeführten Zahlen für die magnetische Drehung des Wassers sind diese Faktoren schon eliminiert.

Erregte ich das Magnetfeld, ohne in die Spule ein Rohr oder eine Substanz eingeführt zu haben, so war bis zu den höchsten Feldstärken kein Einfluß des Feldes auf die Nicols zu konstatieren. Er lag jedenfalls innerhalb der Beobachtungsfehler.

Bei Einführung des mit Kühlmantel versehenen Polarisationsrohres in die Spule ohne weiteren Inhalt ergab sich für die magnetische Drehung der Verschlußplatten des Rohres aus je 25 Einzelmessungen für die verschiedenen Wellenlängen folgende Drehungen:

λ (in A.-E.)	$D/2J$
6548,0	0,002513 ± 0,00003
5893,0	0,003329 ± 0,00002
5441,9	0,004118 ± 0,00002
4861,4	0,005628 ± 0,00005

III. Refraktometer.

Zur Bestimmung des Brechungsindizes der polarimetrisch gemessenen Lösungen und Flüssigkeiten diente das bekannte Pulfrichsche Refraktometer aus der Firma Zeiss in Jena (29). Es hat vor den Hohlprismenapparaten den Vorteil, daß man zur Messung nur wenig Substanz braucht.

Bedingungen zur Erhaltung einwandfreier Meßresultate sind hierbei: streifender Eintritt des Lichtes, gleiche und konstante Temperatur des Glaswürfels und der Flüssigkeit und natürlich scharfe Einstellung des Fernrohres auf das Fadenkreuz.

Fällt das Licht nicht streifend ein, so wird der abgelesene Grenzwinkel zu groß und das Brechungsvermögen der Flüssigkeit als zu klein bestimmt, weil:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha},$$

N = Brechungsvermögen des Glaswürfels,
n = Brechungsvermögen der Flüssigkeit.

Haben Flüssigkeit und Glaswürfel nicht dieselbe und nicht konstante Temperatur, so wird die Grenzlinie, auf die das Fadenkreuz eingestellt wird, unscharf und verschwommen. Die Zeitdauer, die es braucht, bis Flüssigkeit und Glaswürfel dieselbe Temperatur angenommen haben, ist verschieden und hängt ab von der Höhe der Temperatur und von der Wärmeleitfähigkeit des Glases und der untersuchten Flüssigkeit.

Ich wartete jedesmal mindestens eine halbe Stunde, bis ich die Messung begann. Diese relativ kurze Zeit ist berechtigt dadurch, daß die Temperatur, bei der die Messung ausgeführt wurde, immer 20,0°, also nahezu Zimmertemperatur betrug. Die Messung wurde auf jeden Fall erst begonnen, wenn die Grenzlinie absolut scharf im Gesichtsfelde des Fernrohres war.

Zur Erzeugung und Konstanthaltung der gewünschten Temperatur konstruierte ich mir, da der von der Firma Zeiss mitgelieferte Heizapparat durchaus ungenügend war, eine besondere Heizvorrichtung. Sie bestand aus einem Glasrohr von 2,5 cm Durchmesser, in das auf eine Länge von ca. 30 cm eine Nickelinspirale eingeführt war, die durch den Strom aus einer Akkumulatorenbatterie des Instituts erhitzt wurde. Zur Feinregulierung schaltete ich vor die Heizspirale einen Schiebewiderstand ein. Vor der Messung ließ ich das Wasser, das dem städtischen Wassernetz entnommen wurde, ca. 1—2 Stunden laufen, bis seine Temperatur konstant geworden

war, dann regulierte ich mit der Heizspirale die Temperatur auf 20,0° ein. Diese Temperatur konnte mit Leichtigkeit auf 0,2° konstant gehalten werden, bei einiger Sorgfalt sogar unter 0,1°. Mit derselben Heizspirale habe ich auch die Temperatur der Polarisationsröhren konstant gehalten. Die verwendeten Thermometer waren alle an ein Normal angeschlossen.

Lichtquelle für das Refraktometer.

Das Refraktometer, für dessen Glaswürfel der Brechungsindex für jede zur Messung benutzte Wellenlänge bekannt sein muß, wird vom Fabrikanten nur für vier Wellenlängen geeicht, nämlich für die C-, F-, G- und Na-Linie. Genau bestimmt wird für eine Substanz der Brechungsindex für die Na-Linie, während die andern Brechungsindizes aus Differenzmessungen hierzu mitgegebenen Tabellen entnommen werden können. Man ist also an bestimmte Wellenlängen für die Messung gebunden. Als Lichtquelle dient die Na-Flamme und eine Wasserstoffröhre.

Da meine Drehungsmessungen mit anderen Lichtwellenlängen ausgeführt wurden, so mußte ich eine andere Lichtquelle suchen, wenn ich auch die Brechungsindizes für die gleichen Wellenlängen bestimmen wollte. Hierzu benutzte ich den Monochromator des Polarisationsapparates. Die Trommel und der Austrittsspalt des Lichtes wurden aber so berechnet und eingestellt, daß die kürzeste durch den Spalt austretende Wellenlänge gerade die zur Messung benötigte war.

Infolge Benutzung anderer Wellenlängen — außer Na-Linie und F-Linie — war ein Gebrauch der Tabellen nicht möglich. Ich mußte vielmehr den Brechungsindex N des Glaswürfels am Refraktometer für jede der von mir benutzten Wellenlängen bestimmen und dann hiermit aus der Formel $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 a}$ den Brechungsindex für die Flüssigkeit berechnen. Die Bestimmung von N habe ich nun nicht experimentell, sondern rechnerisch ausgeführt.

Für den Glaswürfel sind vier Brechungsindizes bekannt, also kann ich im besten Falle mit einer vierkonstantigen Dispersionsformel rechnen, die zudem die Bedingung erfüllen muß, die Dispersionskurve gut wiederzugeben, wofür wiederum ein experimenteller Beweis vorliegen muß. Diesen Bedingungen genügt die verkürzte Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel:

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}\,.$$



Hierin sind $M_1\,M_2$ und λ_k Konstante. Die λ_k bedeuten Eigenschwingungen in den im Glase vorhandenen Molekülen. Nehmen wir zur Vereinfachung der Konstantenberechnung an, λ_2 sei groß gegen λ_1, d. h. das Glas sei sehr diatherman, so kann die Formel entwickelt werden in:

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} - \left(\frac{M_2}{\lambda_1^2} + \frac{M_2\,\lambda^2}{\lambda_1^4} + \frac{M_2\,\lambda^4}{\lambda_1^6} + - + - -\right).$$

Unter den gemachten Voraussetzungen nehmen die Glieder in der Klammer rasch an Größe ab und wir können nach dem zweiten abbrechen und setzen:

$$n^2 \doteq a + \frac{M_1}{\lambda_2 - \lambda_0^2} - k\,\lambda^2, \quad \text{wo } a = n_\infty^2 - \frac{M_2}{\lambda_1^2}; \quad k = \frac{M_2}{\lambda_1^4}.$$

Diese Formel wurde experimentell von Rubens (30) unter anderem auch für schweres Silikatflint geprüft. Ein Vergleich mit den Beobachtungen zeigte, daß für das sichtbare Spektralgebiet — auf das es hier ankommt — Differenzen von höchstens einer Einheit in der fünften Dezimale auftraten. Die zur Berechnung der Konstanten nötigen Werte lagen dabei alle im sichtbaren Teile des Spektrums.

Die Werte der Brechungsindizes des von Rubens untersuchten Flintglases und des an meinem Apparat befindlichen Glaswürfel sind:

λ	n (Rubens)	n (Apparat)
6563,3 A.-E.	1,743488	1,74359
5893,2 „	1,751094	1,75120
4861,6 „	1,770658	1,77078
4325,8 „	—	1,78787

Wie man sieht, stimmen die Brechungsindizes der beiden verschiedenen Gläser fast vollständig überein. Dies berechtigt dazu anzunehmen, daß auch die für die andern Wellenlängen berechneten N-Werte dieselbe Übereinstimmung mit den experimentell zu findenden Werten hat.

Ich gebe hier die mit den vier angegebenen Brechungsindizes berechneten Konstanten der Gleichung, da sie vielleicht auch anderweitig von Nutzen sein können. Sie sind:

$$\lambda_0^2 = 0{,}0205280, \qquad -k = 0{,}0175151,$$
$$M = 0{,}0450654, \qquad a = 2{,}9226970.$$

Berechne ich hiermit die N^2-Werte für die im späteren benutzten Wellenlängen, so erhalte ich:

λ	N^2
6548,4	3,040531
5442,0	3,091424
4861,4	3,135985
4548,4	3,168734

Mit diesen Werten habe ich (außer den Werten für die *D*-Linien, die der Tabelle entnommen wurden) aus

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 a}$$

die Brechungsindizes für die Flüssigkeiten berechnet.

IV. Konzentrations- und Dichtebestimmungen.

Bei der Herstellung der Lösungen benutzte ich als Wägfläschchen ein einfaches Pyknometer, dessen Kapillare ich oben zuschmolz. Zuerst wurde die reine Substanz eingefüllt und gewogen und dann das zum Verdünnen nötige Benzol eingefüllt und die Lösung gewogen. Das Fläschchen wurde jedesmal vor Gebrauch mit Alkohol und Äther gereinigt.

Nach diesen Wägungen führte ich die Konzentrationsbestimmungen aus. Bei den Campherlösungen benutzte ich dazu ein einfaches Pyknometer von 15 ccm Inhalt, bei den andern Substanzen ein solches von 5 ccm. Die Dichtebestimmungen wurden mehrere Male mit aller Sorgfalt ausgeführt. Die Temperatur wurde in einem Thermostaten sehr konstant auf 20,0° gehalten und direkt mit einem Baudin-Normalthermometer gemessen. Das Pyknometer wurde im Minimum eine halbe Stunde im Bade gelassen, dann gut getrocknet und rasch gewogen.

Die zu den Wägungen benutzte Wage stammt von A. Rüprecht (Wien) und war auf eine Empfindlichkeit eingestellt, daß 0,1 mg Übergewicht einen Ausschlag von 1 Skalenteil gaben. Die Gewichtsstücke waren aus Nickel und die kleinen von 1 g abwärts aus Platin. Sie waren alle an das Pariser Normal angeschlossen.

V. Längenmessung der verwendeten Polarisationsröhren.

Die Längen der verwendeten Polarisationsrohre, die zur Berechnung der spezifischen Drehung bekannt sein muß, habe ich mit einem Töpferschen Meßmikroskop, wie es zur Ausmessung von Spektralaufnahmen benutzt wird, bestimmt. Die Rohre hatten, mit Ausnahme des zur Bestimmung der magnetischen Drehung des Camphers verwendeten, eine Länge von 5 cm.

Für die Messung habe ich zuerst die Schraubenspindel am Meßmikroskop mit Hilfe eines Quarznormales verifiziert und dann denselben Teil der Spindel zur Messung der Rohrlänge benutzt. Aus mehreren Messungen ergab sich die Länge des Polarisationsrohres zu:

$$4{,}99684 \pm 0{,}000028 \text{ cm.}$$

Die Länge des zweiten Rohres, das wegen der Ansätze zur Zuführung des Kühlwassers mit dem Meßmikroskop nicht ausgemessen werden konnte, habe ich durch Messung der natürlichen Drehung der Substanz Nr. 12 an das erste und somit auch an das Quarznormal angeschlossen. Die so bestimmte Länge des zweiten Rohres betrug:

$$5{,}00054 \pm 0{,}00034 \text{ cm}.$$

VI. Absorptionsmessungen.

Die Absorption, der von mir polarimetrisch gemessenen und auch mehrerer anderen, von H. Rupe und seinen Schülern auf Rotationsdispersion untersuchten Substanzen, habe ich auf dieselbe Art und mit demselben Apparate, wie in einer früheren Arbeit (31) bestimmt. Es genügt deshalb, darauf zu verweisen. Die einzige Abweichung ist eine genauere Bestimmung der Schichtdicke, die ich diesmal für jede untersuchte Substanz neu ausführte, wenngleich auch die frühere Arbeit in dieser Hinsicht nichts zu wünschen übrig ließ.

C. Experimenteller Teil.

I. Magnetische Drehung.

a) Vorversuche und Verdetsches Gesetz (4).

Bevor ich in die genauen Untersuchungen eintrat, habe ich, um die Meßmethoden usw. kennen zu lernen, mehrere Vorversuche angestellt.

Zur Messung der magnetischen Drehung benutzte ich den Campher. Da die später untersuchten Substanzen erst hergestellt wurden und es nicht vorauszusehen war, ob sich unter ihnen neben flüssigen auch feste Substanzen befinden würden, so versuchte ich gerade mit Campher festzustellen, ob das Verdetsche Gesetz wirklich genau gilt oder ob Abweichungen und in welcher Größe vorhanden seien.

Das Verdetsche Gesetz sagt aus, daß die magnetische Drehung einer Substanz, die in irgendeinem Lösungsmittel gelöst ist, vollständig unabhängig ist, sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Konzentration oder, mit andern Worten, die Einwirkung der elektrischen und magnetischen Felder der verschiedenen Moleküle des Lösungsmittels und der gelösten Substanz ist für die magnetische Drehung vollständig ohne Bedeutung; die magnetische Drehung

einer Substanz hängt nur ab von der Zahl der im Kubikzentimeter der Lösung befindlichen Moleküle der gelösten Substanz, also:

$$R(m_1 + m_2) = R_1 m_1 + R_2 m_2 ,$$

wo bedeuten:

R die Verdetsche Konstante der Lösung,
R_1 die Verdetsche Konstante der gelösten Substanz,
R_2 die Verdetsche Konstante des Lösungsmittels,
m_1 und m_2 die entsprechenden Volumkonzentrationen, wo
$m = p \cdot d$ (p = Prozentgehalt, d = Dichte).

Hieraus folgt für die gelöste Substanz:

$$R_1 = \frac{R(m_1 + m_2) - R_2 m_2}{m_1} .$$

Der für diese Untersuchung nötige Campher und auch alle anderen später untersuchten Substanzen wurden mir von der organischen Abteilung der chemischen Anstalt der hiesigen Universität zur Verfügung gestellt.

Zur Reinigung wurde der Campher in Alkohol gelöst, mit H_2O ausgefällt und dann nach vorläufiger Trocknung auf einem Tonteller etwa zwei Tage im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Das als Lösungsmittel dienende Benzol wurde mit $AlCl_3$ und Natriummetall etwa 24 Stunden gekocht; es war dann thiophen- und wasserfrei. Vor der Verwendung des so behandelten Benzols habe ich noch sein Absorptionsspektrum aufgenommen, an Hand dessen ich leicht sehen konnte, ob es rein war.

Zur Bestimmung der magnetischen Drehung stellte ich mir folgende drei Kampherlösungen her:

Dichte	% Campher	Campher	Benzol	Lösung.
0,9176	47,9488	43,9978	47,762	I.
0,9042	31,1096	28,1293	62,2907	II.
0,8930	15,6392	13,9658	75,3342	III.

Die Dichte d ist hierbei reduziert auf Wasser von 4° und auf einen Barometerstand von 760 mm Hg. Die Konzentration wurde berechnet aus $c = p \cdot d$, wo p den Prozentgehalt an Campher bedeutet. Die Dichte ist genau auf etwa drei Einheiten in der vierten Dezimale.

Bei der Messung habe ich den Hauptwert auf die magnetische Drehung und auf konstante Temperatur gelegt. Die natürliche Drehung habe ich nur etwa dreimal abgelesen; sie ist deshalb nicht genau. Eine Ausnahme bildet die natürliche Drehung für die

D-Linien. Diesen Wert habe ich genau bestimmt. Er genügt, um Vergleiche mit anderen Messungen anzustellen. Eine Prüfung meiner Daten mit denen Landolts (32) ergab gute Übereinstimmung.

Die magnetische Drehung wurde mit einem 20 cm-Polarisationsrohr bestimmt. Die Zahl der Ablesungen für eine bestimmte Wellenlänge betrug etwa 20. Die Mittelwerte hieraus, nach Subtraktion der magnetischen Drehung der Glasverschlußplatten sind die folgenden:

Verdetsche Konstante der Campherlösungen.

$\lambda =$	6548,0	5892,95	5441,9	4861,4
Lösung I	$0{,}01789_2$	$0{,}02260_4$	$0{,}02708_9$	0,035428
Lösung II	$0{,}02007_5$	$0{,}02541_0$	$0{,}03045_9$	$0{,}03973_5$
Lösung III	$0{,}02189_8$	$0{,}02777_1$	$0{,}03328_4$	$0{,}04350_9$

und die Drehung des reinen Benzols

Benzol	$0{,}02358_8$	$0{,}03008_3$	$0{,}03607_5$	$0{,}04718_6$

Die hiermit für die einzelnen Lösungen und Wellenlängen berechnete Verdetsche Konstante für Kampher wird:

$\lambda =$	6548,0	5892,95	5441,9	4861,4
Lösung I	0,011707	0,01448	0,01733	0,02266
Lösung II	0,01229	0,01506	0,01802	0,02323
Lösung III	0,01274	0,01529	0,01822	0,02367

Hieraus sieht man ohne weiteres, daß das Verdetsche Gesetz nicht gilt. Es folgt auch, daß mit abnehmender Konzentration die Verdetsche Konstante *R* zunimmt und daß die Differenz zwischen den *R*-Werten der einzelnen Lösungen für alle Wellenlängen eine konstante Zahl ist. Dies zeigt folgende Tabelle:

Differenz zwischen Lösung	I u. II	I u. III
λ = 6548,0	0,00059	0,00104
λ = 5892,95	0,00058	0,00081
λ = 5441,9	0,00069	0,00089
λ = 4861,4	0,00057	0,00101

Dies würde also heißen, die Rotationsdispersionskurve der magnetischen Drehung verschiebt sich für die einzelnen Lösungen parallel. Die Krümmung der Kurve bleibt für alle Konzentrationen dieselbe.

b) Weitere Messungen.

Da die eben besprochene Meßreihe an Campher meine erste war und sie nur zur Orientierung betreffend Genauigkeit usw. dienen sollte, und schließlich die Zahl der Ablesungen nur etwa 20 für eine bestimmte Wellenlänge betrug, ist ihr nicht der Wert, den die nun folgenden Messungen haben, zuzulegen.



Ich habe, weil mich die Frage interessierte, noch eine Prüfung des Verdetschen Gesetzes als allerletzte meiner Untersuchungen mit einer flüssigen Substanz vorgenommen. Eine Flüssigkeit hat den Vorteil, daß ihre wirkliche magnetische Drehung ohne Lösungsmittel gemessen werden kann.

Die Flüssigkeit war der Bornylencarbonsäureester des 3-Methylpentanols. Sie ist im späteren unter der Nr. 12 angeführt. Von ihr stellte ich zwei Lösungen in Benzol her. Die Daten der Lösungen sind:

Substanz Nr. 12.

Lösung	Dichte	% Substanz	% Benzol	C (Substanz)	C (Benzol)
Reine Substanz	0,94821	100	0	0,94821	0
I	0,9163	58,6362	41,3638	0,53728	0,37902
II	0,8935	24,9125	75,0875	0,22260	0,67091

Die Dichten sind wiederum auf Wasser von 4^0 und auf einem Barometerstand von 760 mm Hg bezogen. Die Dichte der reinen Substanz ist genau auf 4 Einheiten in der fünften Dezimale, die der Lösung I und II auf 1—2 Einheiten in der vierten Dezimale. Der Prozentgehalt ist von derselben Genauigkeit.

Die Messung der magnetischen Drehung habe ich mit dem früher erwähnten Polarisationsrohr von 4,99684 cm Länge ausgeführt. Die Temperatur betrug $20{,}0^0 \pm 0{,}2^0$.

Für die Lösungen I und II habe ich nur die Drehungen für gelb und grün bestimmt, für die reine Substanz noch die für rot und blau. Die Zahl der Ablesungen betrug jedesmal etwa 50. Die so erhaltenen Mittelwerte der magnetischen Drehungen für die Lösungen I und II und die reine Flüssigkeit sind, nach Abzug der Glasverschlußplatten:

Verdetsche Konstante der Substanz Nr. 12.

	R ($\lambda = 5892{,}95$)	R ($\lambda = 5441{,}9$)
Reine Substanz	$0{,}01484_5$	$0{,}01748_8$
Lösung I	$0{,}02100_0$	$0{,}02511_0$
Lösung II	$0{,}02611_8$	$0{,}03136_8$

Die Verdetsche Konstante für Benzol wurde nach einer exakten Neubestimmung: $0{,}02975_4$ 0,035721

Berechne ich hiermit die Verdetsche Konstante aus den Lösungen I und II für die reine Substanz, so folgt:

	R ($\lambda = 5892{,}95$)	R ($\lambda = 5441{,}9$)
Reine Substanz (beob.)	0,014076	0,016578
Aus Lösung I (ber.)	0,014824	0,017623
Aus Lösung II (ber.)	0,015140	0,018248

Aus diesen Zahlen folgt mit Sicherheit, daß das Verdetsche Gesetz für diese Substanz nicht gilt. Weiter folgt, daß die Abweichungen für $\lambda = 5441{,}9$, also die kleinere Wellenlänge, größer sind als für $\lambda = 5892{,}95$, auch prozentual.

Trägt man die R-Werte als Funktion der Konzentration in einem Koordinatensystem auf, so zeigt sich, daß R keine lineare Funktion der Konzentration, sondern von höherer Ordnung ist. R nimmt hier, wie beim Kampher, bei abnehmender Konzentration größere Werte an. Im Gegensatz zum Campher nimmt aber hier die Differenz zwischen den R-Werten mit abnehmender Wellenlänge zu, während sie bei jenem eine Konstante zu sein scheint. Mit diesen Messungen ist gezeigt, daß das Verdetsche Gesetz bei beiden untersuchten Substanzen nicht gilt.

In der Literatur finden sich zum Verdetschen Gesetze gleichviel bestätigende wie verneinende Resultate. Es läßt sich aber nicht entscheiden, welche Klasse von Substanzen dem Gesetze folgt und welche nicht. Die Zahl der Beobachtungen ist hierfür noch zu gering. Die hauptsächlichsten sind unter (33) angeführt.

c) Das Wiedemannsche Gesetz.

G. Wiedemann (1) fand bei einer Untersuchung im Jahre 1851, daß bei Terpentinöl, Zitronenöl und Quarz die magnetische Drehung der natürlichen proportional sei. Er stellt es späteren Untersuchungen anheim, zu ergründen, ob das Gesetz allgemein gültig sei. Nach Wiedemann soll also sein:

$$\frac{n_1}{m_1} = \frac{n_2}{m_2} = \frac{n_3}{m_3} = - - - - = \text{const.},$$

also auch:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2}{m_1}, \quad \frac{n_3}{n_1} = \frac{m_3}{m_1} \text{ usw.},$$

also auch die Drehungsverhältnisse sollen bei natürlicher und magnetischer Drehung dieselben sein.

Ich habe nun an 8 verschiedenen Substanzen zu entscheiden versucht, ob dem Wiedemannschen Gesetze wirklich eine allgemeine Gültigkeit zukommt.

Fünf dieser Substanzen stammen aus der unlängst veröffentlichten Arbeit von Courvoisier (34). Es sind Methylen-Campherderivate. Die Substanzen wurden kurz vor der Messung frisch destilliert. Sie scheinen ein Gemisch von 2 Isomeren gewesen zu sein, die sich umlagerten, da die natürliche Drehung nicht konstant, sondern eine Zeitfunktion war. Ich werde hierauf bei Besprechung der natürlichen Drehung näher eingehen.

Die andern drei Substanzen stammen aus einer eben veröffentlichten Arbeit von F. Vonäsch*). Ihre natürliche Drehung war konstant.

Tabelle 1.

Natürliche Drehung (n).

Substanz	α_{6548}	α_{5893}	α_{5442}	α_{4861}
Äthyl-M.-C.	52,811 (± 0,0035)	70,276 (± 0,0028)	88,508 (± 0,0042)	126,808 (± 0,008)
Butyl-M.-C.	47,352 (± 0,0066)	63,060 (± 0,0036)	79,326 (± 0,0045)	113,752 (± 0,013)
N.-Amyl-M.-C.	49,292 (± 0,0054)	65,616 (± 0,0022)	82,611 (± 0,0031)	118,431 (± 0,0064)
J.-Amyl-M.-C.	49,186 (± 0,0038)	65,413 (± 0,0024)	82,195 (± 0,0046)	117,455 (± 0,0071)
Butyliden-M.-C.	53,438 (± 0,0042)	71,232 (± 0,0020)	89,897 (± 0,0057)	129,400 (± 0,013)
Nr. 10	37,766 (± 0,0035)	48,704 (± 0,0028)	59,265 (± 0,0030)	79,221 (± 0,0070)
Nr. 11	35,730 (± 0,0010)	46,044 (± 0,0010)	56,058 (± 0,0059)	74,823 (± 0,0060)
Nr. 12	34,605 (± 0,0031)	44,614 (± 0,0024)	54,354 (± 0,0031)	72,571 (± 0,005)

Tabelle 2.

Magnetische Drehung $\left(\frac{D}{2J} = m\right)$.

Substanz	m_{6548}	m_{5893}	m_{5442}	m_{4861}
Äthyl-M.-C.	0,03141 (± 0,00004)	0,03943 (± 0,00002)	0,04638 (± 0,00003)	0,05861 (± 0,00007)
Butyl-M.-C.	0,03108 (± 0,00005)	0,03911 (± 0,00002)	0,04638 (± 0,00004)	0,05932 (± 0,00006)
N.-Amyl-M.-C.	0,03076 (± 0,00006)	0,03889 (± 0,00003)	0,04603 (± 0,00005)	0,05855 (± 0,00009)
J.-Amyl-M.-C.	0,03108 (± 0,00003)	0,03926 (± 0,00002)	0,04648 (± 0,00002)	0,05930 (± 0,00005)
Butyliden-M.-C.	0,03435 (± 0,00004)	0,04313 (± 0,00002)	0,05104 (± 0,00003)	0,06539 (± 0,00008)
Nr. 10	$0{,}03216_1$ (± 0,000027)	$0{,}04026_0$ (± 0,000023)	$0{,}04767_5$ (± 0,000038)	$0{,}06112_8$ (± 0,000057)
Nr. 11	$0{,}03186_8$ (± 0,000026)	$0{,}03988_8$ (± 0,000020)	$0{,}04745_8$ (± 0,000040)	$0{,}06098_8$ (± 0,000057)
Nr. 12	0,03007 (± 0,000022)	$0{,}03756_6$ (± 0,000015)	$0{,}04424_0$ (± 0,000020)	$0{,}05596_0$ (± 0,000040)

*) F. Vonäsch, Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung der dreifachen Bindung auf das Drehungsvermögen opt. akt. Subst. Diss. Basel 1925.

Die für diese acht Substanzen von mir gemessenen Drehwinkel für die natürliche Drehung, ebenso diejenigen für die halbe Einheit der Stromstärke in meiner Magnetspule, sind in Tabelle 1 und 2 angeführt. (Die magnetische Drehung aller untersuchten Substanzen war genau der Feldstärke bis zu 3500 Gauss proportional.) Der Quotient n/m soll nun nach Wiedemann eine Konstante sein. Berechne ich dies, so erhalte ich die Zahlen der Tabelle 3.

Tabelle 3.

Quotient aus natürlicher und magnetischer Drehung $\left(\frac{n}{m} = w\right)$.

Substanz	$w_{6548,0}$	$w_{5892,95}$	$w_{5441,9}$	$w_{4861,4}$
Äthyl-M.-C.	1681	1782	1908	2165
Butyl-M.-C.	1523	1612	1710	1918
N.-Amyl-M.-C.	1602	1687	1795	2022
J.-Amyl-M.-C.	1583	1666	1768	1981
Butyliden-M.-C.	1556	1652	1761	1979
Nr. 10	1174	1210	1243	1296
Nr. 11	1121	1154	1181	1227
Nr. 12	1150	1188	1229	1297

Aus dieser Tabelle 3 folgt, daß die w-Werte nicht konstant sind, mithin das Wiedemannsche Gesetz für alle acht untersuchten Substanzen nicht gilt. Die Dispersion wächst bei der natürlichen Drehung bedeutend rascher mit abnehmender Wellenlänge als die der magnetischen Drehung. Weiter folgt, daß die Abweichungen bei den stärker drehenden Methylen-Campherderivaten größer sind als bei den schwächer drehenden Nr. 10 bis Nr. 12. Hier ist aber vielleicht nicht die natürliche Drehung maßgebend, sondern die optische Reinheit. Ich habe schon früher bemerkt, daß die Methylen-Campherderivate ein Gemisch zweier Isomeren seien. Dies würde eine Vermutung von J. A. Disch (35) bestätigen, die besagt, daß aktive Substanzen, welche Gemische oder als solche aufzufassen sind, das Wiedemannsche Gesetz entweder nur angenähert oder gar nicht erfüllen. Die Abweichungen, die seine von Kahlbaum als chemisch rein bezogenen Substanzen vom Wiedemannschen Gesetze zeigen, erklärte er durch Bildung aktiver oder inaktiver Molekülaggregate, eine Tatsache, die bei allen hier untersuchten Substanzen als ziemlich sicher bestehend anzunehmen ist.

In der Literatur habe ich keine Angaben über Substanzen gefunden, die das Wiedemannsche Gesetz streng erfüllen. Quarz allein scheint eine Ausnahme zu bilden. Während aber seine natürliche Drehung eine Temperaturfunktion ist, und beim Übergang in

eine andere Modifikation bei 575° einen Knick aufweist, so ändert sich die magnetische Drehung bei dieser Temperatur nicht und zeigt überhaupt keinen Temperaturkoeffizienten (36).

Die Literatur zum Wiedemannschen Gesetze ist unter (37) zusammengestellt.

II. Natürliche Drehung.

a) Chemische Struktur der untersuchten Substanzen.

Bevor ich auf einen Vergleich meiner Meßresultate mit den eingangs erwähnten Theorien eingehe, möchte ich die Zugehörigkeit der untersuchten Substanzen zu homologen Reihen angeben und dann das im weiteren notwendige Beobachtungsmaterial zusammenstellen und im Anschluß hieran gleich die sich ohne weiteres ergebenden Schlüsse ziehen.

Die ersten fünf Substanzen sind, wie schon erwähnt, Methylencampherderivate. Es sind:

1. Äthyl-M.-C.
2. Butyl-M.-C.
3. N. Amyl-M.-C.
4. J. Amyl-M.-C.
5. Butyliden-M.-C.

Von diesen fünf Körpern gehören nur die ersten drei streng zu einer homologen Reihe, 4 und 5 sind wegen der Verzweigung und der doppelten Bindung als Nebenglieder zu dieser homologen Reihe zu betrachten.

Die übrigen drei untersuchten Substanzen sind:

Nr. 10 Bornylencarbonsäureester des 3-Methyl-Pentinols ($C_{17}H_{24}O_2$).
Nr. 11 „ „ 3-Methyl-Pentenols ($C_{17}H_{26}O_2$).
Nr. 12 „ „ 3-Methyl-Pentanols ($C_{17}H_{28}O_2$).

Diese drei Körper stellen streng genommen keine homologe Reihe dar, können aber bis zu einem gewissen Grade doch als solche aufgefaßt werden. Unter einer homologen Reihe versteht man bekanntlich im engeren Sinne eine Reihe von Substanzen, die sich voneinander um ein CH_2 oder ein Vielfaches davon unterscheiden. Hier haben wir aber immer nur einen Unterschied von H_2. Das Fehlen des C-Atoms macht sich durch die einfache, doppelte und dreifache Bindung bemerkbar.

Von diesen drei Substanzen habe ich mir noch zwei oder drei Lösungen in Benzol hergestellt und diese auch zwecks Prüfung

der Lorentz-Livensschen und der Oseenschen Theorie auf Drehung und Refraktion untersucht.

b) Optische Konstanten der untersuchten Substanzen.

Die bei diesen acht Substanzen gemessenen Daten sind in den Tabellen 4—8 zusammengestellt. Dabei bedeuten:

λ die benutzte Wellenlänge des Lichtes,
α den am Teilkreis abgelesenen Drehungswinkel,
$[\alpha]$ die spezifische Drehung.

Sie ist für Flüssigkeiten $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$ und für Lösungen $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot p \cdot d}$, wo l die Länge des verwendeten Polarisationsrohres in Dezimeter, d die Dichte, p den Prozentgehalt an aktiver Substanz bedeuten. n bedeutet den Brechungsindex.

Alle Größen sind bei einer Temperatur von 20,0⁰ gemessen.

Tabelle 4.

Wellenlänge . .		6548,0 A.-E	5892,95 A.-E.	5441,9 A.-E.	4861,4 A.-E.	4548,4 A.-E.
Nr. 1 Äthyl-M.-C. (d = 0,9509)	α	52,811 (±0,0035)	70,276 (±0,0028)	88,508 (±0,0042)	126,908 (±0,008)	162,853 (±0,032)
	$[\alpha]$	111,076	147,809	186,156	266,922	342,524
	n	1,48656 (±0,00003)	1,48964 (±0,00003)	1,49266 (±0,00002)	1,49793 (±0,00004)	1,50185 (±0,00008)
Nr. 2 Butyl-M.-C. (d = 0,9350)	α	47,352 (±0,0066)	63,060 (±0,0036)	79,326 (±0,0045)	113,752 (±0,013)	145,940 (±0,027)
	$[\alpha]$	101,288	134,888	169,681	243,320	312,170
	n	1,48415 (±0,00002)	1,48719 (±0,00002)	1,49010 (±0,00003)	1,49534 (±0,00005)	1,49896 (±0,00007)
Nr. 3 N.-Amyl-M.-C. (d = 0,9264)	α	49,292 (±0,0054)	65,616 (±0,0022)	82,611 (±0,0031)	118,431 (±0,0064)	151,936 (±0,027)
	$[\alpha]$	106,416	141,658	178,348	255,680	328,013
	n	1,48325 (±0,00002)	1,48635 (±0,00001)	1,48926 (±0,00002)	1,49444 (±0,00004)	1,49808 (±0,00007)
Nr. 4 J.-Amyl-M.-C. (d = 0,9266)	α	49,186 (±0,0038)	65,413 (±0,0024)	82,195 (±0,0046)	117,455 (±0,0071)	149,956 (± 0,162)
	$[\alpha]$	106,164	141,189	177,412	253,518	323,669
	n	1,48320 (±0,00003)	1,48625 (±0,00002)	1,48920 (±0,00002)	1,49433 (±0,00004)	1,49808 (±0,00005)
Nr. 5 Butyliden-M.-C. (d = 0,9475)	α	53,438 (±0,0042)	71,232 (±0,0020)	89,897 (±0,0057)	129,400 (±0,013)	166,720 (±0,0365)
	$[\alpha]$	112,798	150,358	189,756	273,139	351,915
	n	1,49461 (±0,00003)	1,49802 (±0,00002)	1,50133 (±0,00002)	1,50717 (±0,00005)	1,51130 (±0,00007)

Aus den Tabellen 4 und 6—8 sieht man ohne weiteres, daß sowohl die Drehwinkel als auch die Brechungsindizes der Flüssig-

Tabelle 5.

		Gew. an Substanz	Gewicht Benzol	% Substanz	% Benzol	Dichte	Substanz $c = p \cdot d$	Benzol $c = p \cdot d$	Substanz $l \cdot p \cdot d$
Subst. Nr. 10	Lösg. I	0,8063	6,7558	10,6624	89,3376	0,88760	0,094640	0,79296	0,047325
	„ II	2,4567	8,2484	22,9490	77,0510	0,89794	0,206068	0,69187	0,103045
	„ III	5,4114	3,4234	61,2510	38,7490	0,93432	0,572280	0,36204	0,286171
	Reine Subst.	—	—	100	—	0,97478	—	—	0,487443
Subst. Nr. 11	Lösg. I	1,8666	5,6826	24,7262	75,2738	0,89630	0,22162	0,67468	0,11082
	„ II	3,1033	3,1146	49,9091	50,0909	0,91558	0,45696	0,45862	0,22850
	„ III	5,2630	2,2154	70,3760	29,6240	0,93264	0,65635	0,27629	0,32821
	Reine Subst.	—	—	100	—	0,95922	—	—	0,47966
Subst. Nr. 12	Lösg. I	1,9373	5,8391	24,9125	75,0875	0,89351	0,22260	0,67091	0,11131
	„ II	3,5496	2,5040	58,6362	41,3638	0,91630	0,53728	0,37902	0,26867
	Reine Subst.	—	—	100	—	0,94821	—	—	0,47416

Tabelle 6.

Substanz Nr. 10.

Wellenlänge . .		6548,0 A.-E.	5892,95 A.-E.	5441,9 A.-E.	4861,4 A.-E.	4548,4 A.-E.
Lösung I	α	3,320 (± 0,002)	4,272 (± 0,001)	5,215 (± 0,001)	6,968 (± 0,0056)	8,330 (± 0,014)
	$[\alpha]$	70,153	90,268	110,195	147,237	176,017
	n	1,49372 (± 0,00004)	1,49806 (± 0,00003	1,50224 (± 0,00002)	1,50961 (± 0,00005)	1,51489 (± 0,00010)
Lösung II	α	7,304 (± 0,0033)	9,400 (± 0,003)	11,438 (± 0,003)	15,292 (± 0,006)	18,306 (± 0,014)
	$[\alpha]$	70,882	91,222	111,000	148,401	177,650
	n	1,49039 (± 0,00003)	1,49443 (± 0,00003)	1,49827 (± 0,00002)	1,50528 (± 0,00004)	1,51003 (± 0,00007)
Lösung III	α	21,025 (± 0,0017)	27,061 (± 0,0026)	33,008 (± 0,001)	44,092 (± 0,0053)	52,743 (± 0,017)
	$[\alpha]$	73,470	94,562	115,344	154,076	184,306
	n	1,48576 (± 0,00003)	1,48939 (± 0,00002)	1,49270 (± 0,00002)	1,49874 (± 0,00004)	1,50296 (± 0,00007)
Reine Substanz	α	37,766 (± 0,0035)	48,704 (± 0,0028)	59,265 (± 0,0030)	79,221 (± 0,0070)	94,842 (± 0,014)
	$[\alpha]$	77,478	99,918	121,584	162,525	194,572
	n	1,48061 (± 0,00002)	1,48359 (± 0,00001)	1,48645 (± 0,00002)	1,49145 (± 0,00003)	1,49481 (± 0,00005)

keiten und Lösungen mit abnehmender Wellenlänge des benutzten Lichtes zunimmt. Ob die Dispersionsverhältnisse für die einzelnen

Tabelle 7.
Substanz Nr. 11.

Wellenlänge . .		6548,0 A.-E.	5892,95 A.-E.	5441,9 A.-E.	4861,39 A.-E.	4548,4 A.-E.
Lösung I	α	7,931 (± 0,0014)	10,228 (± 0,0021)	12,449 (± 0,0033)	16,610 (± 0,0071)	
	[α]	71,566	92,294	112,335	149,883	
	n	1,49044 (± 0,00003)	1,49457 (± 0,00003	1,49849 (± 0,00002)	1,50552 (± 0,00005)	
Lösung II	α	16,501 (± 0 0036)	21,244 (± 0,0025)	25,895 (± 0,0036)	34,588 (± 0,004)	
	[α]	72,214	92,972	113,326	151,370	
	n	1,48523 (± 0,00004)	1,48899 (± 0,00002)	1,49244 (± 0,00003)	1,49876 (± 0,00004)	
Lösung III	α	23,964 (± 0,0031)	30,872 (± 0,0026)	37,567 (± 0,0038)	50,195 (± 0,0042)	
	[α]	73,014	94,062	114,460	152,936	
	n	1,48173 (± 0,00002)	1,48515 (± 0,00002)	1,48831 (± 0,00003)	1,49408 (± 0,00003)	
Reine Substanz	α	35,730 (± 0,0010)	46,044 (± 0,0010)	56,058 (± 0,0059)	74,823 (± 0,006)	89,606 (± 0,015)
	[α]	74,490	95,993	116,870	155,992	186,811
	n	1,47676 (± 0,00002)	1,47973 (± 0,00001)	1,48252 (± 0,00001)	1,48757 (± 0,00003)	1,49091 (± 0,00004)

Tabelle 8.
Substanz Nr. 12.

Wellenlänge . .		6548,0 A.-E.	5892,95 A.-E.	5441,9 A.-E.	4861,4 A.-E.	4558,4 A.-E.
Lösung I	α	7,895 (± 0,004)	10,169 (± 0,0028)	12,379 (± 0,0024)	16,528 (± 0,0054)	
	[α]	70,928	91,357	111,212	148,486	
	n	1,48878 (± 0,00003)	1,49282 (± 0,00002)	1,49670 (± 0,00002)	1,50359 (± 0,00004)	
Lösung II	α	19 267 (± 0,0036)	24,828 (± 0,0027)	30,250 (± 0,0036)	40,376 (± 0,0054)	
	[α]	71,713	92,411	112,592	150,281	
	n	1,47957 (± 0,00003)	1,48310 (± 0,00002)	1,48638 (± 0,00001)	1,49219 (± 0,00005)	
Reine Substanz	α	34,605 (± 0,0031)	44,614 (± 0,0024)	54,354 (± 0,0031)	72,571 (± 0,005)	86,763 (± 0,023)
	[α]	72,982	94,090	114,632	153,052	182,983
	n	1,46949 (± 0,00002)	1,472244 (± 0,00001)	1,47485 (± 0,000015)	1,47946 (± 0,00003)	

Substanzen und deren Lösungen die gleichen sind oder nicht, findet man dadurch, daß man die Quotienten zweier aufeinanderfolgender Drehwinkel oder Brechungsindizes bildet. Es ist dabei gleichgültig, ob man den kleineren durch den größeren dividiert oder umgekehrt. Ich habe der Übersichtlichkeit wegen den größeren durch den kleineren dividiert. Die Resultate sieht man in Tabelle 9 und 10.

Tabelle 9a.

Für die Drehungswinkel.

Substanz	$\frac{\alpha_{5892,95}}{\alpha_{6548,0}}$	$\frac{\alpha_{5441,9}}{\alpha_{5892,95}}$	$\frac{\alpha_{4861,4}}{\alpha_{5441,9}}$	$\frac{\alpha_{4548,4}}{\alpha_{4861,4}}$	$\frac{\alpha_{4861,4}}{\alpha_{6548,0}}$
Äthyl-M.-C.	1,3307	1,2594	1,4338	1,2832	2,4030
Butyl-M.-C.	1,3317	1,2579	1,4339	1,2829	2,4022
N.-Amyl-M.-C.	1,3312	1,2590	1,4336	1,2829	2,4026
J.-Amyl-M.-C.	1,3299	1,2565	1,4289	1,2767	2,3879
Butyliden-M.-C. . . .	1,3329	1,2620	1,4394	1,2884	2,4215

Tabelle 9b.

Für die Drehungswinkel.

		$\frac{\alpha_{5892.95}}{\alpha_{6548.0}}$	$\frac{\alpha_{5441,9}}{\alpha_{5892,95}}$	$\frac{\alpha_{4861,4}}{\alpha_{5441,9}}$	$\frac{\alpha_{4548.4}}{\alpha_{4861,4}}$	$\frac{\alpha_{4861,4}}{\alpha_{6548,0}}$
Substanz Nr. 10	Lösung I . . .	1,2867	1,2207	1,3361	1,1954	2,0987
	„ II . . .	1,2868	1,2168	1,3369	1,1971	2,0988
	„ III . . .	1,2870	1,2197	1,3357	1,1962	2,0971
	Reine Substanz	1,2896	1,2168	1,3367	1,1980	2,0974
	Mittelwerte:	1,2875	1,2185	1,3363	1,1966	2,0980
Substanz Nr. 11	Lösung I . . .	1,2896	1,2171	1,3342		2,0943
	„ II . . .	1,2873	1,2189	1,3357		2,0961
	„ III . . .	1,2886	1,2168	1,3361		2,0946
	Reine Substanz	1,2886	1,2174	1,3347	1,1975	2,0941
	Mittelwerte:	1,2885	1,2176	1,3352	1,1975	2,0948
Substanz Nr. 12	Lösung I . . .	1,2875	1,2173	1,3351		2,0934
	„ II . . .	1,2886	1,2183	1,3347		2,0956
	Reine Substanz	1,2892	1,2183	1,3351	1,1955	2,0971
	Mittelwerte:	1,2884	1,2180	1,3350	1,1955	2,0954

Hieraus sieht man, daß die Drehungsverhältnisse für die Substanzen Nr. 1—3 konstante gleiche Zahlen sind, während Nr. 4 und 5 herausfallen. Die beiden letzteren gehören aber auch nicht streng in die homologe Reihe.

Aus den Tabellen sieht man, daß für die Substanzen Nr. 10 bis 12 der Drehungsquotient eine Konstante ist sowohl für die Lösungen als auch die reinen Substanzen.

Tabelle 10a.

Für die Refraktion.

Substanz	$\frac{n_{5892,95}}{n_{6548,0}}$	$\frac{n_{5441,9}}{n_{5892,95}}$	$\frac{n_{4861,4}}{n_{5441,9}}$	$\frac{n_{4548,4}}{n_{4861,4}}$	$\frac{n_{4861,4}}{n_{6548,0}}$
Äthyl-M.-C	1,002072	1,002027	1,00353	1,00262	1,00765
Butyl.-M.-C.	1,002048	1,001956	1,00354	1,00242	1,00753
N.-Amyl.-M.-C.	1,002090	1,001958	1,00348	1,00244	1,00754
J.-Amyl.-M.-C.	1,002056	1,002025	1,00340	1,00251	1,00750
Butyliden-M.-C.	1,002281	1,002210	1,00389	1,00274	1,00840

Tabelle 10b.

Für die Refraktion.

		$\frac{n_{5892,95}}{n_{6548,0}}$	$\frac{n_{5441,9}}{n_{5892,95}}$	$\frac{n_{4061,4}}{n_{5441,9}}$	$\frac{n_{4548,4}}{n_{4861,4}}$	$\frac{n_{4861,4}}{n_{6548,0}}$
Substanz Nr. 10	Lösung I	1,00291	1,00279	1,00491	1,00350	1,01063
	„ II	1,00271	1,00257	1,00468	1,00316	1,00999
	„ III	1,00244	1,00222	1,00405	1,00282	1,00873
	Reine Substanz	1,00201	1,00193	1,00336	1,00225	1,00732
Substanz Nr. 11	Lösung I	1,00277	1,00262	1,00469		1,01011
	„ II	1,00253	1,00232	1,00423		1,00919
	„ III	1,00231	1,00213	1,00388		1,00833
	Reine Substanz	1,00201	1,00189	1,00341	1,00225	1,00732
Substanz Nr. 12	Lösung I	1,00271	1,00260	1,00460		1,00995
	„ II	1,00239	1,00221	1,00391		1,00853
	Reine Substanz	1,00187	1,00177	1,00312		1,00678

Bei Bildung der Refraktionsquotienten fällt von den Substanzen Nr. 1—5 nur der Butyliden-M.-C. aus der Reihe, von Nr. 10—12 fällt 12 heraus bei Berücksichtigung der Beobachtungsfehler.

Die Dispersionsquotienten der magnetischen Drehung zeigen wieder ein anderes, und zwar kein einheitliches Verhalten.

Es ist damit offenbar, daß aus der natürlichen Drehung besser auf die Zugehörigkeit von Substanzen zu homologen Reihen geschlossen werden kann, als aus der Refraktion und der magnetischen Drehung.

c) Inkonstanz der natürlichen Drehung der Substanzen Nr. 1—5.

Ich habe schon bemerkt, daß die Substanzen Nr. 1—5 keine konstante Drehung zeigten. Bei Äthyl-M.-C. war diese Drehungsänderung (sowohl Zu- als Abnahme nach verschiedenen Destillationen) besonders groß. Zwei Messungen an dieser Substanz ergaben:

λ	6548,0	5892,95	5441,9	4861,4	4548,4
α_1	49,416	65,699	82,696	118,400	151,630
α_4	52,811	70,276	88,508	126,908	162,853
$\alpha_2 - \alpha_1$	3,395	4,577	5,812	8,508	11,223

Bildet man für diese Differenzen wieder die Dispersionsquotienten q_2, so erhält man als Differenz gegen die in Tabelle 9a berechneten Dispersionsquotienten q_1:

$q_2 - q_1$ 0,0174   0,0104   0,0283   0,0359,

d. h. wieder ein Unterschied, welcher — mit Ausnahme des ersten — einer Dispersionskurve gleicht. Da die Werte der α_1-Reihe in obiger Tabelle nicht auf den gleichen Zeitmoment reduziert sind, so folgt, daß nicht nur nach jeder Destillation sich eine Drehung von der anderen durch eine Rotationsdispersionskurve unterscheidet, sondern daß auch der zeitliche Abfall der Drehung eine solche darstellt.

Als Konsequenz aus diesem Drehungsabfall mit der Zeit und nach einer Destillation folgt für optische Untersuchungen, daß die eigentlich selbstverständliche Kontrollmessung am Schlusse einer Meßreihe ausgeführt werden muß und daß eine Substanz, die untersucht wird, nur vor Beginn der Versuchsreihe destilliert werden darf.

Ich habe diese Bedingungen während der ganzen Arbeit strikte durchgeführt. Bei den Substanzen Nr. 10—12 wurden die einzelnen Lösungen erst vor der Versuchsreihe hergestellt und vor überflüssiger Belichtung sorgfältig geschützt. Die ausgeführten Messungen dürften in dieser Beziehung vollständig einwandfrei sein.

Es sei noch bemerkt, daß die Refraktion der Substanzen Nr. 1 bis 5 keine zeitliche Änderung zeigte.

d) Spezifische Drehung, Dichte und Prozentgehalt an aktiver Substanz der Körper Nr. 10—12.

Aus den Tabellen ist weiter ersichtlich, daß die spezifische Drehung abhängig ist vom Prozentgehalt der Lösung an aktiver Substanz. Diese Abhängigkeit ist bei der Substanz Nr. 10 am stärksten und bei Nr. 12 am geringsten; analog steht es mit der Dichte und der Konzentration. Ich habe nun für diese Abhängigkeit, wie es allgemein geschieht, die zugehörigen Gleichungen aufgestellt. Dabei zeigte es sich, daß diese Funktion keine lineare und auch, strenge genommen, keine quadratische, sondern eine solche höherer Ordnung ist. Ich habe aber, da es mit den drei verschiedenen Konzentrationen der Substanz Nr. 12 nur möglich war, eine Gleichung zweiten Grades aufzustellen, auch für die Substanzen Nr. 10 und 11



eine solche vom zweiten Grade gewählt, damit ein Vergleich leichter möglich ist. Ich erhielt so für die Abhängigkeit der Dichte d vom Prozentgehalt p an aktiver Substanz

Substanz Nr. 10 $d = 0{,}87908 + 0{,}07890 \cdot p + 0{,}0168 \cdot p^2$
Substanz Nr. 11 $d = 0{,}87902 + 0{,}06643 \cdot p + 0{,}0138 \cdot p^2$
Substanz Nr. 12 $d = 0{,}87854 + 0{,}05694 \cdot p + 0{,}01273 \cdot p^2$

und wenn ich die spezifische Drehung als Funktion des Prozentgehaltes an aktiver Substanz ausdrücke, so folgt für die Drehung für Na-Licht

Substanz Nr. 10 $[\alpha]_D = 89{,}446 + 6{,}5898 \cdot p + 3{,}7756 \cdot p^2$
Substanz Nr. 11 $[\alpha]_D = 91{,}783 + 0{,}350 \cdot p + 4{,}08 \cdot p^2$
Substanz Nr. 12 $[\alpha]_D = 90{,}759 + 2{,}0875 \cdot p + 1{,}2435 \cdot p^2$

Drücke ich für Nr. 12 die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Prozentgehalt an aktiver Substanz für die einzelnen Wellenlängen in Gleichungen aus, so erhalte ich:

Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Prozentgehalt und der Wellenlänge für Substauz Nr. 12.

$[\alpha]$ 6548,0 $= 70{,}493 + 1{,}50355 \cdot p + 0{,}98573 \cdot p^2$
$[\alpha]$ 5892,95 $= 90{,}759 + 2{,}875 \cdot p + 1{,}2435 \cdot p^2$
$[\alpha]$ 5441,9 $= 110{,}444 + 2{,}7442 \cdot p + 1{,}4712 \cdot p^2$
$[\alpha]$ 4861,4 $= 147{,}427 + 3{,}7920 \cdot p + 1{,}83310 \cdot p^2$

Wie man sieht, läßt sich keine Beziehung für die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Prozentgehalt an aktiver Substanz innerhalb der homologen Reihe angeben. Anders steht es mit der Abhängigkeit der Koeffizienten der Gleichung für Substanz Nr. 12 bei verschiedenen Wellenlängen. Trägt man nämlich in einem Koordinatensystem sowohl die Koeffizienten der linearen als auch die der quadratischen Glieder als Funktion von $1/\lambda$ auf, so bemerkt man, daß die erhaltenen Punkte mit sehr großer Annäherung auf einer Geraden liegen. Dasselbe ergibt sich für die Koeffizienten, wenn die spezifische Drehung als Funktion der Volumkonzentration berechnet wird.

D. Theoretischer Teil.

I. Theorie von Drude.

a) Allgemeines und Anwendung der Drudeschen Formel.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, findet Drude durch Erweiterung seiner Dispersionstheorie, daß sich die natürliche Drehung darstellen lasse durch

$$\alpha = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_k^2}, \quad \text{also } \alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{k_3}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \dots$$

Hierbei stellen die k Konstanten dar, λ sind die zur Untersuchung benützten Wellenlängen und λ_k, λ_0, λ_1 ... sind die Wellenlängen aller der Eigenschwingungen von Elektronengattungen, die zur Drehung beitragen.

Nähert sich der Wert von λ demjenigen einer Eigenschwingung λ_k, so wird die Drehung nach der Formel unendlich groß. Dies stimmt aber in Wirklichkeit nicht, da die Drehung auch im Absorptionsstreifen einen endlichen Wert beibehält. Innerhalb des Absorptionsstreifens versagt also die Drudesche Formel. Außerhalb aber behält sie, wie Versuche von Lindmann (38) 1915 beweisen, ihre Gültigkeit bis in das Gebiet der Hertzschen Wellen bei.

Infolge der guten Eigenschaften der Drudeschen Formel, schon durch ein oder zwei Glieder der ganzen Summe die Rotationsdispersion aktiver Körper gut darzustellen, wird sie von den Chemikern fast ausschließlich zur Berechnung von charakteristischen Zahlenwerten verwendet. Hierzu werden gewöhnlich nur das erste oder die zwei ersten Glieder, in den seltensten Fällen noch das dritte Glied berücksichtigt. Es ist klar, daß man dann aber nicht von wirklichen Eigenfrequenzen λ_k sprechen kann. Die λ_0, λ_1 und λ_2 haben in diesem Falle nur den Wert einer physikalisch nichts aussagenden Konstanten. Vielleicht läßt sich mit ihnen noch ein gewisser Schwerpunkt der Eigenschwingungen der aktiven Ionengattungen bezeichnen. Jedenfalls ist hierbei aber große Vorsicht geboten.

Drude selbst berechnete in seinem Buche (8) die Konstanten für die Drehung in Quarz mit einer dreikonstantigen Formel, setzt aber als dritte Konstante die aus der Dispersion berechnete Eigenfrequenz ein. Daß dies bei Quarz sehr gut geht, zeigen seine berechneten und die angeführten beobachteten Werte. Im allgemeinen wird dies wohl nicht gestattet sein; denn es ist nicht gesagt, daß diejenigen Eigenschwingungen im Molekül, die zur Dispersion beitragen, immer auch die Rotationsdispersion beeinflussen müssen, ebenso wie nicht alle Absorptionsstreifen gleichstark auf die Dispersion oder die Rotationsdispersion wirken.

Benutzt man von der ganzen Summe nur das erste Glied, so läßt sich nach dem Vorgange von Lowry (39) der Zusammenhang zwischen λ^2 und $1/\alpha$ durch eine Gerade darstellen. Daß dies auch für die hier untersuchten Substanzen angenähert gilt, zeigen die Kurven; auch die magnetische Drehung stimmt ganz gut hiermit überein. Es zeigt dies, daß eine Benutzung von Formeln, die zur

Darstellung der natürlichen Drehungsdispersion abgeleitet wurden, auch, aber nur formell, für die magnetische Drehungsdispersion gestattet ist (vgl. Fig. 1 u. 2).

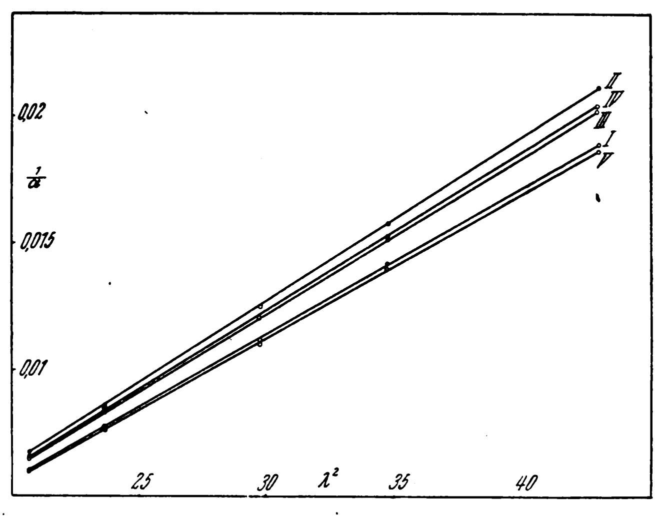


Fig. 1.

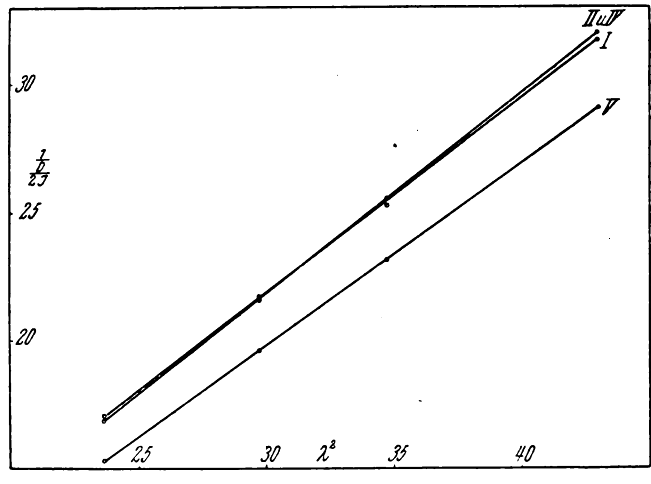


Fig. 2.

Im folgenden versuche ich nun zu zeigen:

1. mit welcher Genauigkeit die eingliedrige Drudesche Formel gilt und inwiefern der Chemiker die berechneten Konstanten als wirkliche Konstante ansehen darf;

2. wie die mit der zweigliedrigen Drudeschen Formel aus den einzelnen Lösungen der Substanzen Nr. 10—12 berechneten λ_1 ausfallen;

3. welche Berechtigung das Einsetzen einer aus der Dispersion berechneten Eigenschwingung in die Formel der natürlichen Drehung hat.

Bei der Prüfung aus der Theorie berechneter Formeln darf nicht vergessen werden, daß das zur Untersuchung verwendete Spektralgebiet eigentlich sehr schmal ist; es umfaßt hier nur etwa eine halbe Oktave elektromagnetischer Schwingungen. Der Gültigkeitsbereich der Formel soll sich aber auf mehrere Oktaven erstrecken. Etwas wirklich Bestimmtes ließe sich infolgedessen erst aussagen, wenn die Prüfung auch im infraroten und ultravioletten Teile des Spektrums ausgeführt würde. Zeigt aber die Formel schon bei Anwendung im sichtbaren Spektralgebiete Abweichungen, die einen Gang besitzen, so dürfte damit bis zu einer gewissen Bestimmtheit gezeigt sein, daß sie nur mit Beschränkung Gültigkeit hat.

1. Genauigkeit der eingliedrigen Drudeschen Formel.

Zur Prüfung der Genauigkeit der eingliedrigen Drudeschen Formel habe ich für alle acht untersuchten Substanzen mit ihr die λ_0 berechnet. Da nur zwei Konstanten in der Gleichung auftreten, so genügen zu ihrer Festlegung zwei beobachtete Werte. Als solche habe ich genommen:

a) Drehung für $\lambda = 6548{,}0$ A.-E. und $\lambda = 5892{,}95$ A.-E.
b) „ „ $\lambda = 5892{,}95$ „ „ $\lambda = 5441{,}9$ „
c) „ „ $\lambda = 5441{,}9$ „ „ $\lambda = 4861{,}4$ „
d) „ „ $\lambda = 4861{,}4$ „ „ $\lambda = 4548{,}4$ „

Die hiermit berechneten λ_0^2 und die daraus folgenden λ_0 sind in der Tabelle 11 zusammengestellt. Hieraus ist ersichtlich, daß für die zwei verschiedenen homologen Reihen auch die λ_0^2 resp. λ_0 verschieden sind, daß sie aber innerhalb einer solchen Reihe ungefähr den gleichen Wert haben. Dieser Wert ist aber keine Konstante, sondern zeigt einen ausgeprägten Gang. Das Minimum erreicht er bei den Methylen-Campher-Derivaten zwischen *b* und *c* und für die Bornylencarbonsäureester bei den kürzesten Wellenlängen. Der Gang ist also für die einzelnen Substanzen einer homologen Reihe der gleiche, für die einzelnen homologen Reihen aber verschieden.

Tabelle 11.

Die mit der eingliedrigen Drudeschen Formel berechneten λ_0.

Berechnet mit	*a*	*b*	*c*	*d*
Äthyl-M.-C.	0,3163	0,3144	0,3140	0,3208
Butyl-M.-C.	0,3175	0.3125	0,3141	0,3206
N.-Amyl-M.-C.	0,3169	0,3138	0,3138	0,3206
J.-Amyl-M.-C.	0,3154	0,3108	0,3115	0,3169
Butyliden-M.-C.	0,3190	0,3174	0,3167	0,3237
Nr. 10 . . . . ,	0,2549	0,2450	0,2426	0,2398
Nr. 11	0,2531	0,2465	0,2404	0,2404
Nr. 12	0,2542	0,2483	0,2409	0,2372

Dieser Gang zeigt, daß der sog. Konstanten λ_0 ein zweifelhafter Wert zukommt. Besser ist es, wenn man statt des Mittelwertes dieser λ_0, deren Größe und Gang eventuell Minimum und Maximum angibt; denn dann kann man durch den Zahlenwert und das Minimum von λ_0 ziemlich sicher über die Zugehörigkeit einer Substanz zu einer homologen Reihe entscheiden.

Das λ_0 gibt aber keine Auskunft darüber, ob eine Substanz wirklich streng zu einer homologen Reihe gehört oder als Seitenglied dazu zu betrachten ist. Auskunft hierüber gibt die Bildung der Dispersionsquotienten, wie in der Tabelle 9b zu sehen ist.

2. Die zweigliedrige Drudesche Formel.

Da die eingliedrige Formel nicht ganz den Beobachtungen entspricht, habe ich mit der zweigliedrigen Formel die λ_0 und λ_1 für die Substanzen Nr. 10—12 nebst deren Lösungen berechnet, um einen eventuellen Vorteil der letzteren gegenüber der ersteren ausfindig zu machen. Da die Berechnung der Konstanten mittels der vollständigen ersten zwei Glieder, also:

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_1^2}$$

sehr umständlich wird, habe ich das zweite Glied insofern vereinfacht, daß ich es in eine Reihe entwickelt und entgegen der gewöhnlichen Auffassung, λ_1 müsse kleiner sein wie λ, d. h. die Drehung wird sozusagen nur durch Eigenschwingungen im Ultravioletten und nicht durch solche im Infraroten bestimmt, annahm, λ_1 sei größer als λ. Dann wird

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} - \left(\frac{k_2}{\lambda_1^2} + \frac{k_2 \lambda^2}{\lambda_1^4} + \frac{k_2 \lambda^4}{\lambda_1^6} + \ldots\right)$$



oder bei Vernachlässigung höherer Potenzen als λ_1^4

$$\alpha = a + \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} - e\,\lambda^2\,,$$

wo

$$a = -\frac{k_2}{\lambda_1^2}$$

und

$$e = \frac{k_2}{\lambda_1^4}\,.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{a}{e} = -\lambda_1^2\,.$$

Ich kann also dieselben Gleichungen, die ich zur Berechnung der Konstanten mittels der verkürzten Ketteler-Sellmeierschen Dispersionsformel benutzte, auch hier verwenden. Hier habe ich noch den Vorteil, daß ich infolge des Wegfalles der Dielectrizitätskonstanten, die früher in a enthalten war, nun die zweite Eigenfrequenz berechnen kann.

Zu dieser Berechnung habe ich für die Substanzen Nr. 10—12 die Drehungswerte für

1. λ = 6548,0 5892,95 5441,9 4861,4
2. λ = 5892,95 5441,9 4861,4 4548,4

benutzt, da für die Berechnung vier Konstanten nötig sind. Ich erhielt:

	Substanz Nr 10		Substanz Nr. 11		Substanz Nr. 12	
	λ_0	λ_1	λ_0	λ_1	λ_0	λ_1
	0,251	0,822	0,227	1,320	0,219	1,104
	0,231	0,966	0,250	0,786	0,234	0,921
Mittelwerte:	0,241 μ	0,894 μ	0,238 μ	1,053 μ	0,226 μ	1,012 μ

Die Werte der Eigenschwingungen der einzelnen Lösungen schwankten um die Werte der für die reinen Substanzen gefundenen, d. h. die Eigenfrequenzen werden für diese Substanzen nicht durch das Lösungsmittel beeinflußt. Die eben berechnete Tabelle zeigt, daß ich mit Recht im zweiten Gliede der Formel die Vernachlässigung von λ gegen λ_1 bei höheren Potenzen ausführen konnte unter der Voraussetzung, daß λ_1 größer wie λ, daß also eine Eigenschwingung im Infraroten vorhanden ist.

Die berechneten λ_0 und λ_1 eignen sich aber bedeutend weniger zur Charakterisierung der Substanzen, wie die aus der eingliedrigen Formel berechneten λ_0, da trotz der guten Genauigkeit der Messungen wegen der relativ großen Abweichungen gegenüber den Mittelwerten

nicht ausgesagt werden kann, ob ein Gang oder ein fester Wert von λ_0 und λ_1 innerhalb einer homologen Reihe vorhanden ist.

3. Eigenfrequenzen, berechnet aus der Refraktion.

Ich habe schließlich noch zu bestimmen versucht, ob Dispersion und Drehung von denselben Eigenfrequenzen im aktiven Molekül hervorgerufen werden, insbesondere, ob auch für die Dispersion immer eine Eigenfrequenz, deren Wellenlänge im Infraroten liegt, maßgebend ist. Zur Berechnung verwendete ich wieder die verkürzte Ketteler-Sellmeiersche Dispersionsgleichung auch unter der Voraussetzung, daß neben einer Eigenwelle im Ultravioletten eine solche im Infraroten vorhanden sei. Die Berechnung für die reinen Substanzen liefert folgende Daten:

Substanz Nr. 10	$\lambda_0^2 = -0{,}02705$
„ „ 11	$\lambda_0^2 = +0{,}03903$
„ „ 12	$\lambda_0^2 = -0{,}00368$

Die bei Substanz Nr. 10 und 12 auftretende imaginäre Eigenwelle λ_0 zeigt, daß die Voraussetzung, es existiere eine Eigenwelle, die größer als die verwendete Lichtwellenlänge ist, nicht richtig ist. Hiermit ist aber gezeigt, daß für die Dispersion keine Eigenwelle im Rot in Betracht kommt, daß also diejenigen Eigenfrequenzen des Moleküls, die die Dispersion und die Drehung beeinflussen, verschieden sind.

Eine Berechnung mit der Formel

$$n^2 = a + \frac{b}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

gab für die Substanzen Nr. 11 und 12 negative Vorzeichen der Eigenwelle. Die Formel scheint aber im allgemeinen weniger günstig zur Berechnung von Eigenfrequenzen wie die oben verwendete zu sein. Eine Verwendung der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel kann aber, da der Extinktionskoeffizient usw. der untersuchten Substanzen nicht bekannt ist, nicht in Frage kommen.

II. Die Hagenbachsche Konstante.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, hat Hagenbach (13) im Jahre 1915 einige Beobachtungen von Rupe an homologen Reihen rechnerisch verwertet. Er stellte neben der Prüfung verschiedener für die Rotationsdispersion bestimmter Formeln eine für homologe Reihen gültige Gesetzmäßigkeit auf. Bildet man nämlich in einer

homologen Reihe für die verschiedenen Glieder den Quotienten zweier beliebiger Drehungswinkel für die Wellenlänge λ, so erhält man eine Konstante, d. h., ist die Dispersionskurve eines Gliedes der Reihe gegeben durch eine Funktion $f(\nu)$, so erhält man hieraus für die andern Glieder die Dispersionskurve durch einfache Multiplikation von $f(\nu)$ mit einer Konstanten C. Diese Konstante C nennt Hagenbach den „spezifischen Faktor".

Als Konsequenz aus diesem spezifischen Faktor geht auch hervor, daß bei der Differenzbildung zweier Drehungen $\alpha_F - \alpha_C = \alpha_a$, wo α_F die Drehung für die F-Linie und α_c diejenige für die C-Linie bedeutet, die vorerst unbekannte Wellenlänge für den Differenzwinkel α_a in einer homologen Reihe für alle Substanzen die gleiche sein muß. Diese zu α_a gehörige Wellenlänge nennt Hagenbach die „charakteristische Wellenlänge λ_a".

Dieses λ_a benutzte Rupe (40) neben dem aus der eingliedrigen Drudeschen Formel berechneten λ_0 zur Charakterisierung der von ihm untersuchten Substanzen.

Aus meinen Messungen geht hervor, daß das λ_0 keine wirkliche Konstante ist. Was die charakteristische Wellenlänge λ_a anbetrifft, so ist zu seiner Berechnung eine Rotationsdispersionsformel nötig. Da aber eine solche, welche die Erscheinung restlos wiedergibt, noch nicht bekannt ist, so haftet naturgemäß auch diesem λ_a ein gewisser Fehler an. Sicher ist aber, daß ihm zur Klassifizierung von Substanzen die gleiche Berechtigung wie dem λ_0 zukommt.

a) Hagenbachsche Konstante für die natürliche Drehung.

Ich habe an Hand meiner Messungen geprüft, ob die Grundlage zur Berechnung von λ_a, der spezifische Faktor wirklich für eine homologe Reihe eine Konstante ist. Die erhaltenen Resultate stehen in Tabelle 12. Hierin sind einfach die Drehungswinkel der einzelnen homologen Glieder für dieselbe benutzte Wellenlänge durcheinander dividiert.

Aus folgender Tabelle 12 geht hervor, daß die Hagenbachsche Konstante wirklich genau angibt, ob eine Substanz zu einer bestimmten homologen Reihe gehört oder nicht. Daß die Quotienten, in denen J.Amyl-M.-C. oder Butyliden-M.-C. enthalten ist, keine Konstante liefern, spricht auch dafür; denn diese beiden gehören nicht streng in die homologe Reihe, gehören auch nicht zusammen, wie die fünfte Linie und die Strukturformeln beweisen.

Tabelle 12.

Hagenbachsche Konstante für die natürliche Drehung

Wellenlänge . . .	6548,0	5892,95	5441,9	4861,4	4548,4	Mittelwerte
N. Amyl-M.-C. / Butyl-M.-C.	1,04096	1,04053	1,04141	1,04113	—	1,04101
Äthyl-M.-C. / Butyl-M.-C.	1,11528	1,11443	1,11575	1,11565	—	1,11502
J. Amyl-M.-C. / Butyl-M.-C.	1,03873	1,03731	1,03617	1,03255	—	—
Butyliden-M.-C. / Butyl-M.-C.	1,12853	1,12959	1,13326	1,13756	—	—
Butyliden-M.-C. / J. Amyl-M.-C.	1,08644	1,08895	1,09370	1,10170	—	—
Substanz Nr. 10 / Substanz Nr. 11	1,0570	1,0577	1,0572	1,0587	1,0584	1,0577
Substanz Nr. 11 / Substanz Nr. 12	1,0325	1,0320	1,0313	1,0310	1,0327	1,0319
Substanz Nr. 10 / Substanz Nr. 12	1,09134	1,0917	1,0904	1,0916	1,0931	1,0916

Mit dieser Hagenbachschen Konstanten ist also dem Chemiker ein brauchbares und gutes Mittel gegeben, Körper auf ihre Zugehörigkeit zu homologen Reihen zu prüfen.

b) Konstante bei der Refraktion.

Es liegt nahe, zu untersuchen, ob sich die gewöhnliche Dispersion auch wie die natürliche Drehung verhält und eine Konstante liefert. Ich habe dies berechnet und in Tabelle 13 zusammengestellt. Darin sind die Refraktionen der einzelnen homologen Glieder für dieselbe benutzte Wellenlänge durcheinander dividiert.

Man erhält also auch hier eine Konstante. Diese Konstante spricht aber nicht auf das gleiche an wie die von Hagenbach. Nach ihr würden aus den beiden homologen Reihen herausfallen: Äthyl-M.-C. und Butyliden-M.-C. und aus der zweiten die Substanz Nr. 12.

Die Konstante für die Refraktion liefert also keine Aussage über homologe Reihen. Aus den Strukturformeln geht hervor, daß durch sie die Körper mit der größten molekularen Asymmetrie zusammengefaßt werden, also

1. Butyl-M.-C., N. Amyl-M.-C., J. Amyl-M.-C. und
2. Substanz Nr. 10 und Nr. 11.

Tabelle 13.
Konstante für die Refraktion.

Wellenlänge . . .	6548,0	5892,95	5441,9	4861,4	4548,4	Mittelwerte
Butyl-M.-C. / N. Amyl-M.-C.	1,00061	1,00056	1,00056	1,00060	1,00059	1,00058
J. Amyl-M.-C. / N. Amyl-M.-C.	0,99996	0,99993	1,00000	0,99992	1,00000	0,99996
Äthyl-M.-C. / N. Amyl-M.-C.	1,00223	1,00221	1,00228	1,00233	1,00251	—
Butyliden-M.-C. / N. Amyl-M.-C.	1,00766	1,00785	1,00810	1,00851	1,00882	—
Butyliden-M.-C. / Äthyl-M.-C.	1,00542	1,00556	1,00588	1,00617	1,00629	—
Substanz Nr. 10 / Substanz Nr. 11	1,00261	1,00261	1,00265	1,00261	1,00262	1,00262
Substanz Nr. 10 / Substanz Nr. 12	1,00757	1,00771	1,00786	1,00810	—	—
Substanz Nr. 11 / Substanz Nr. 12	1,00495	1,00509	1,00520	1,00548	—	—

c) Konstante bei der magnetischen Drehung.

Bei der Berechnung einer eventuellen Konstanten aus der magnetischen Drehung ergibt sich für die Methylen-Campher-Derivate mit Ausnahme des Äthyl-M.-C. ungefähr eine Konstante. Von den Substanzen Nr. 10 bis Nr. 12 zeigen nur Nr. 10 und Nr. 11 einen ungefähren Zusammenhang, Nr. 12 fällt vollständig aus der Reihe. Hieraus läßt sich nur der Schluß ziehen, daß sich eine Aussage betr. homologe Reihen aus der magnetischen Drehung nicht ergibt.

III. Theorie von Lorentz-Livens.

Wie schon eingangs erwähnt, findet Livens (16) auf Grund seiner Theorie, daß die spezifische Drehung sich ausdrücken lasse durch folgende Beziehung:

$$[\alpha] = \frac{r\nu^2}{2}(n^2 - 1)\left(n^2 - 1 + \frac{1}{a}\right)$$

oder:

$$[\alpha] = a y_0 (n^2 - 1)^2 + y_0 (n^2 - 1)$$

und hieraus:

$$\frac{[\alpha]}{n^2 - 1} = a y_0 (n^2 - 1) + y_0,$$

worin:

$$y = \frac{r\, v^2}{2},$$

d. h., trägt man für eine bestimmte Wellenlänge die für die verschiedenen Konzentrationen erhaltenen $\frac{[\alpha]}{n^2 - 1}$ als Ordinate und die $n^2 - 1$ als Abszissen in einem Koordinatensystem auf, so müssen die erhaltenen Punkte auf einer Geraden liegen, vorausgesetzt, daß a und y_0 Konstante sind.

In dieser Form wurde die Livenssche Theorie von Peacock (24) und Wetterfors (25) geprüft. Beide fanden, daß a negativ ist, was sich mit der Theorie, wonach a immer eine positive Größe sein sollte, nicht vereinen läßt.

Bei Wetterfors liegen die erhaltenen Punkte ziemlich exakt auf einer Geraden. Bei genauer Kontrolle findet man aber, daß systematische Abweichungen vorhanden sind, die eher auf eine Kurve höheren Grades schließen lassen.

Da mir ein weiterer Vergleich der Theorie mit dem Experiment als wünschenswert erschien, habe ich für die letzten drei Substanzen die Untersuchung betr. Drehung und Brechung auch auf verschiedene Lösungen ausgedehnt. In der folgenden Tabelle gebe ich die für $\frac{[\alpha]}{n^2 - 1}$ und $n^2 - 1$ aus den Tabellen 6—8 berechneten Werte.

Bei Wetterfors war der Brechungsindex des reinen Lösungsmittels — Benzol und Aceton — kleiner als derjenige der Lösung — Campher in Benzol und Bromcampher in Aceton. — Infolgedessen nimmt $n^2 - 1$ bei ihm mit zunehmender Konzentration zu und $\frac{[\alpha]}{n^2 - 1}$ ab. Bei mir ist das Umgekehrte der Fall. Infolge dieser zweimaligen Umkehrung ändert sich seinen Messungen gegenüber das Vorzeichen der „Konstanten“ a nicht. Aber, was aus den Messungen von Wetterfors nicht deutlich hervorgeht, a ist bei den hier untersuchten Substanzen keine Konstante, sondern abhängig von der Konzentration und, wie bei Wetterfors, abhängig von der Frequenz (vgl. Fig. 3).

Aus meinen Messungen und denen von Wetterfors geht hervor, daß die Livenssche Theorie keinen Anspruch darauf erheben kann, die durch das Experiment gegebenen Tatsachen zu erklären. Bis zu einem endgültigen Entscheid muß allerdings noch mehr Versuchsmaterial vorliegen.

Tabelle 14.

Prüfung der Lorentz-Livensschen Theorie.

Wellenlänge . .		6548,0		5892,95		5441,9		4861,4	
		$\frac{[\alpha]}{n^2-1}$	n^2-1	$\frac{[\alpha]}{n^2-1}$	n^2-1	$\frac{[\alpha]}{n^2-1}$	n^2-1	$\frac{[\alpha]}{n^2-1}$	n^2-1
Substanz Nr. 10	Lösung I	56,979	1,2312	72,552	1,2442	87,685	1,2567	115,126	1,2789
	„ II	58,040	1,2213	73,964	1,2333	89,171	1,2448	117,233	1,2659
	„ III	60,845	1,2075	77,619	1,2183	93,918	1,2281	123,634	1,2462
	Rein.Subst.	64,987	1,1922	83,193	1,2010	100,522	1,2095	132,736	1,2244
Substanz Nr. 11	Lösung I	58,593	1,2214	74,808	1,2337	90,194	1,2455	118,337	1,2666
	„ II	59,883	1,2059	76,389	1,2171	92,331	1,2274	121,458	1,2463
	„ III	61,073	1,1955	78,016	1,2057	94,201	1,2151	124,109	1,2323
	Rein.Subst.	63,083	1,1808	80,693	1,1896	97,565	1,1979	128,614	1,2129
Subst. Nr. 12	Lösung I	58,306	1,2165	74,364	1,2285	89,678	1,2401	117,774	1,2608
	„ II	60,308	1,1891	77,035	1,1996	93,102	1,2093	122,516	1,2266
	Rein.Subst.	62,947	1,1594	80,592	1,1675	97,543	1,1752	128,744	1,1888

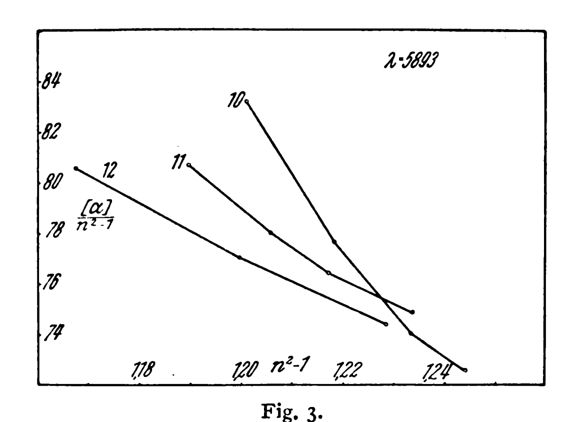


Fig. 3.

IV. Theorie von Oseen.

Nach Oseen (20) sollte sein:

$$\frac{[\alpha]}{n^2+2)^2} = \text{const.}$$

Weiter ergibt sich aus der Oseenschen Theorie das Lorentz-Lorenzsche Gesetz, welches aussagt, daß

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$$

oder:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{p}{100} + \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100-p}{100},$$

daß also das spezifische Refraktionsvermögen eine Konstante sei, mit andern Worten, daß das Additionsgesetz für die Refraktion Gültigkeit besitze. In der Formel bedeuten:

n, d das Brechungsvermögen und die Dichte der Lösung,

n_1, d_1, p_1; n_2, d_2, p_2 das Brechungsvermögen, die Dichte und den Prozentgehalt für die gelöste Substanz resp. das Lösungsmittel.

Dies stimmt nun, wie fast alle Additionsgesetze, die einen Einfluß des Lösungsmittels auf die gelöste Substanz unberücksichtigt lassen, nicht genau. Immerhin ist aber zu erwarten, daß bei dessen Gültigkeit auch die Oseensche Beziehung für die Drehung richtig sei.

Die Messungen von Wetterfors zeigen indessen, daß bei den von ihm untersuchten Substanzen das Lorentz-Lorenzsche Gesetz gut erfüllt ist, daß aber $\frac{[\alpha]}{(n^2+2)^2} = c$ nicht gilt. c ist bei ihm eine lineare oder höhere Funktion der Konzentration.

Ich habe nun für meine Substanzen auch diese beiden Gesetze geprüft. Die Daten sind in folgenden zwei Tabellen 15 und 16 enthalten.

Tabelle 15.

Zur Oseenschen Theorie $\frac{[\alpha]}{(n^2+2)^2} = c$.

		c ($\lambda = 6548,0$)	c ($\lambda = 5892,95$)	c ($\lambda = 5441,9$)	c ($\lambda = 4861,4$)	c ($\lambda = 4548,4$)
Substanz Nr. 10	Lösung I	3,918	5,011	6,082	8,042	9,542
	„ II	3,978	5,090	6,160	8,155	9,697
	„ III	4,150	5,314	6,452	8,545	10,191
	Reine Subst.	4,408	5,661	6,861	9,107	10,851
Substanz Nr. 11	Lösung I	4,016	5,149	6,233	8,234	
	„ II	4,082	5,228	6,341	8,395	
	„ III	4,148	5,318	6,442	8,538	
	Reine Subst.	4,261	5,469	6,632	8,789	
Subst. Nr. 12	Lösung I	3,989	5,109	6,186	8,179	
	„ II	4,087	5,240	6,355	8,412	
	Reine Subst.	4,218	5,417	6,576	8,723	

Diese Zahlenwerte sind als Kurven in Fig. 4 aufgetragen.

Aus den Tabellen 15 und 16 folgt, daß weder die Endformel aus der Oseenschen Theorie, noch das Lorentz-Lorenzsche Gesetz gilt.

Einer Abnahme der k-Werte entspricht eine Zunahme der c-Werte. Auch ist hier, wie man aus den Kurven von Fig. 4 ersehen kann, nur für Substanz Nr. 12 der Ausdruck $\frac{[\alpha]}{(n^2-2)^2}$ eine

lineare Funktion der Konzentration, für Substanz Nr. 10 und Nr. 11 ist die Funktion von höherer Ordnung.

Oseen macht, wie schon anfangs bemerkt, in seiner Theorie die Voraussetzung, daß sich in der Lösung keine aktiven Molekül-

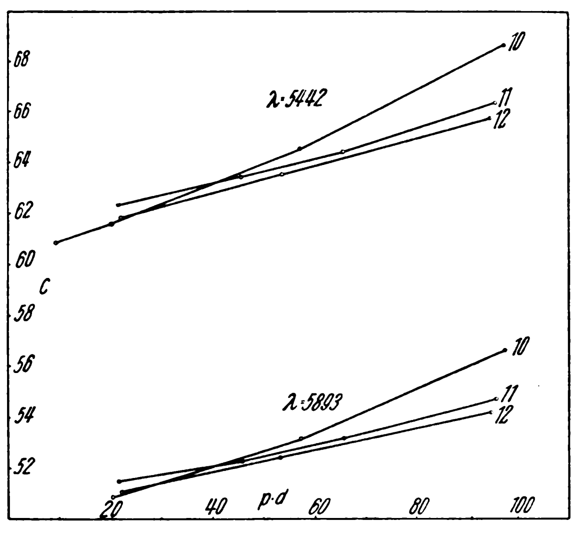


Fig. 4.

aggregate bilden oder irgendwelche andere Kombinationen und Beeinflussungen der gelösten durch die lösenden Moleküle stattfinden sollen. Ob dies hier der Fall ist, kann ich nicht ohne weiteres

Tabelle 16.

Zum Lorentz-Lorenzschen Gesetze $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}=k$.

		k ($\lambda=6548{,}0$)	k ($\lambda=5892{,}95$)	k ($\lambda=5441{,}9$)	k ($\lambda=4861{,}4$)	k ($\lambda=4548{,}4$)
Substanz Nr. 10	Lösung I . .	0,3278	0,3303	0,3326	0,3368	0,3397
	„ II . .	0,3222	0,3244	0,3266	0,3305	0,3331
	„ III . .	0,3072	0,3091	0,3109	0,3141	0,3164
	Reine Subst.	0,2917	0,2933	0,2948	0,2973	0,2991
Substanz Nr. 11	Lösung I . .	0,3228	0,3251	0,3273	0,3312	
	„ II . .	0,3132	0,3152	0,3171	0,3206	
	„ III . .	0,3055	0,3074	0,3091	0,3122	
	Reine Subst.	0,2944	0,2960	0,2975	0,3001	
Subst. Nr. 12	Lösung I . .	0,3229	0,3252	0,3273	0,3312	
	„ II . .	0,3098	0,3118	0,3135	0,3167	
	Reine Subst.	0,2940	0,2954	0,2968	0,2993	

angeben. Vielleicht läßt sich einerseits dadurch etwas aussagen, daß die Abhängigkeit der Dichte vom Prozentgehalt oder auch die der spezifischen Drehung vom Prozentgehalt der Lösung an aktiver Substanz keine lineare Beziehung ist. Dies ließe event. darauf schließen, daß wir es hier mit der Bildung von Molekülaggregaten zu tun haben. Damit würden aber die hier untersuchten Substanzen gar nicht den Voraussetzungen von Oseen genügen und die Prüfung nur insofern über die Theorie etwas aussagen, daß ihre Annahmen zu speziell und in der Natur nicht immer verwirklicht sind.

Der Bildung von Molekülaggregaten würde aber andererseits widersprechen, daß die Drehungsquotienten sowohl der Lösung als auch der reinen Substanzen dieselben sind, so daß immerhin doch fraglich ist, ob die Voraussetzungen von Oseen erfüllt sind oder nicht.

V. Bemerkungen über Rotationsdispersionsformeln.

Im allgemeinen läßt sich aus den vorliegenden Messungen der Schluß ziehen, daß eine Formel, die eine Beziehung zwischen natürlicher Drehung und Brechungsindex angibt, berücksichtigen muß, daß die Dispersionsquotienten und die Hagenbachsche Konstante der Drehung und die Konstante der Refraktion sowohl gleiches als auch verschiedenes Verhalten zeigen können; ferner, daß die Drehungsquotienten von Lösung und reiner Substanz auch gleich oder verschieben sein können (vgl. Wetterfors, a. a. O., S. 236 oben).

Hieraus läßt sich weiter folgern, daß eine Formel, die nur Refraktions- und Drehungskonstanten enthält, nie Anspruch darauf erheben kann, die Erscheinungen wirklich vollständig wiedergeben zu können.

Einen Beweis der Richtigkeit dieser Behauptung liefert die Tatsache, daß es bisher noch nicht gelungen ist, durch eine so einfache Beziehung die experimentellen Resultate restlos mathematisch ausdrücken zu können.

VI. Das Cottonsche Phänomen und die Absorption in homologen Reihen.

Zum Schlusse habe ich als Erweiterung einer früheren Untersuchung (12) sowohl die hier auf Drehung untersuchten, als auch einige weitere Substanzen auf die von Cotton gefundene Erscheinung geprüft.

Man unterscheidet heute verschiedene Arten von natürlicher Drehungsanomalie. Es sind dies (41):

I. Extramolekulare Drehungsanomalie (nach Tschugaeff).

II. Intramolekulare Drehungsanomalie (nach Tschugaeff).

III. Komplexe Rotationsanomalie (nach Lowry und Dixon).

IV. Relative Rotationsanomalie (nach Rupe).

Lassen wir die Anomalien I und IV für unsere Zwecke außer Betracht und berücksichtigen auch die dritte (III) nur unter Vorbehalt, so ergibt sich aus der erstgenannten Arbeit (12) und den hier angeführten Messungen folgendes:

1. Nr. 7, Fig. 7. Diacetylessigsäurementhylester dreht in reiner Substanz normal, zeigt in Benzollösung komplexe Anomalie. Die Absorption ist bei einer Schichtdicke von 2,5—25 mm normal; die Substanz könnte aber bei kleineren Sehichtdicken selektive Absorption zeigen.

2. Nr. 12, Fig. 10. Phenylbenzoylessigsäurementhylester dreht stark anomal. Im Absorptionsspektrum tritt bei der Wellenlänge 3100 A.-E. ein scharfes selektives Band auf.

3. Nr. 13, Fig. 9. Tetramethylcyclopentanphenylketon dreht total anomal. Das Absorptionsspektrum ist bei einer Schichtdicke von 2,5—25 mm normal; könnte aber bei kleineren Schichtdicken selektive Absorption zeigen.

4. Nr. 17, Fig. 6. Camphoryliden-3-Essigsäure dreht normal, hat aber zwischen 3100 A.-E. und 2400 A.-E. ein sehr breites Absorptionsband.

5. Nr. 18, Fig. 8. Styrylbenzoylessigsäurementhylester (zeigt keine Färbung) dreht normal, hat aber zwischen 3250 A.-E. und 3050 A.-E. ein Band selektiver Absorption.

In der vorliegenden Arbeit kamen 23 Substanzen zur Untersuchung. Es sind dies, mit Ausnahme von Campher, sämtlich Flüssigkeiten.

a) Campher in Benzol.

1. Äthyl-Methylen-Campher.
2. Butyl-Methylen-Campher.
3. Amyl-Methylen-Campher.
4. Iso-Amyl-Methylen-Campher.
5. Butyliden-Methylen-Campher.
6. Buttersäureester des Camphylcarbinols.
7. Isobuttersäureester des Camphylcarbinols.

8. Hexahydrobenzoesäureester des Camphylcarbinols.
9. Hexylamin.
10. Bornylencarbonsäureester des 3-Methylpentinols.
11. „ „ 3-Methylpentenols.
12. „ „ 3-Methylpentanols.
13. Campholsäureester des 3-Methylbutinols.
14. „ „ 3-Methylbutenols.
15. „ „ 3-Methylbutanols.
16. „ „ 3-Methylpentinols.
17. „ „ 3-Methylpentenols.
18. „ „ 3-Methylpentanols.
19. Bornylencarbonsäureester des 3-Methylbutinols.
20. „ „ 3-Methylbutenols.
21. „ „ 3-Methylbutanols.
22. Amylcyanid.
23. Amylisonitril.

Von diesen Substanzen dreht keine einzige anomal, aber auch nur eine — Campher in Benzol — zeigt selektive Absorption (vgl.

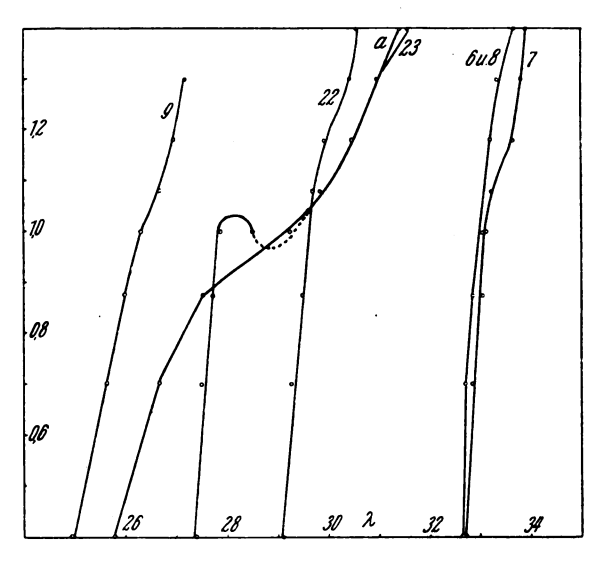


Fig. 5.

Fig. 5—7). Campher zeigt aber auch in Lösung keine Gelbfärbung, fällt also für das Cottonsche Phänomen außer Betracht. Das Resultat spricht, wie man sieht, sehr zugunsten der Aussage von

Cotton. Auch aus den vorher angegebenen Drehungen und Absorptionen der fünf aus der ersten Arbeit stammenden Substanzen,

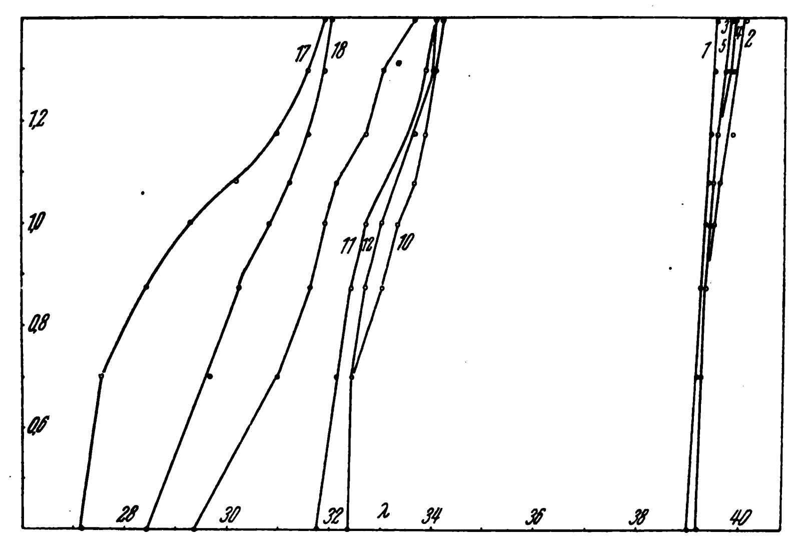


Fig. 6.

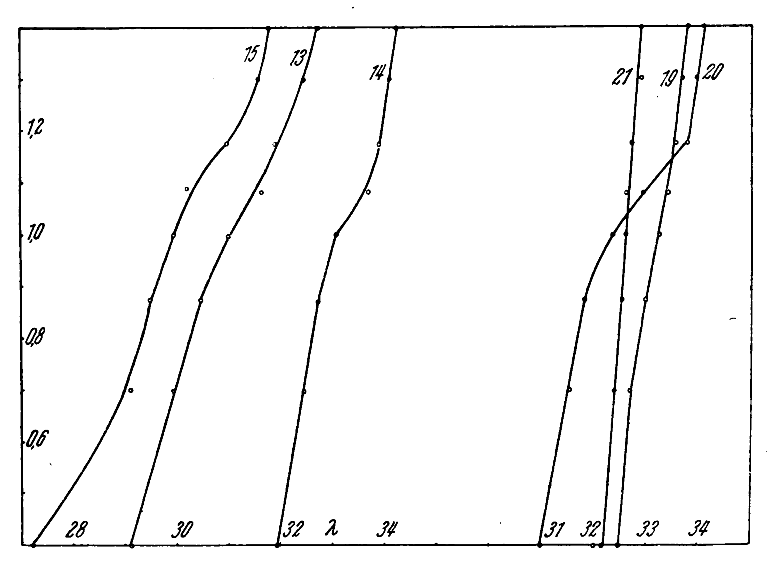


Fig. 7.

ergibt sich kein Widerspruch dazu. Nr. 4 zeigt einzig, daß Cottons Resultat dahin zu präzisieren ist, daß bei ausgesprochener Anomalie

der Drehung eine scharfe und schmale Absorptionsbande im Ultravioletten maßgebend ist, wie Nr. 2 zeigt. Nr. 5 hat wohl selektive Absorption, aber keine Gelbfärbung. Nr. 1 und 3 zeigen bei einer Schichtdicke von 2,5—25 mm vollständig normale Absorption. Damit ist aber noch nicht gesagt, daß keine selektive Absorption vorhanden ist; sie könnte sich ja erst bei kleineren Schichtdicken zeigen, was ich nicht untersucht habe. Dies würde also auch nicht bestimmt gegen die Cottonsche Auffassung sprechen.

Diejenigen Substanzen, die komplexe Drehungsanomalie zeigen, haben alle eine flach verlaufende Absorptionskurve. Nach Fourier kann man hier ein breites Absorptionsband annehmen, dessen Wirkung auf die Drehung aber nur schwach ist.

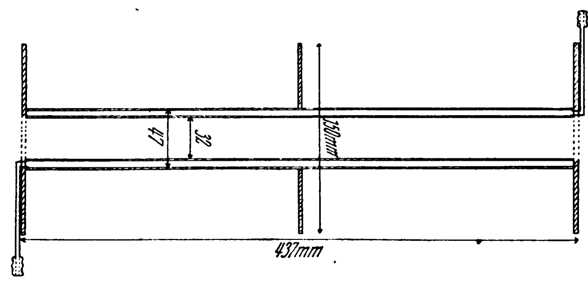


Fig. 8.

Aus der ersten Arbeit folgt weiter, daß sich nicht umgekehrt der Schluß ziehen läßt, daß jeder Körper, der im Ultravioletten ein Absorptionsband hat, im sichtbaren Gebiete anomale Drehung zeigen muß.

Es ist schon aus der Dispersionstheorie bekannt, daß die Dispersion durch Absorptionsstreifen beeinflußt wird. Bei der normalen Dispersion kann man, wie die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel zeigt, mit Absorptionsstreifen rechnen, die im infraroten und ultravioletten Teile des Spektrums liegen. Bei der anomalen Dispersion fällt die Anomalie mit dem Absorptionsstreifen zusammen, macht sich aber schon in dessen Nähe mehr oder weniger stark bemerkbar.

Das Analoge haben wir in der Drehungsdispersion. Was Cotton behauptet, steht auch schon bei der Dispersion fest. Neu ist nur, daß für eine bestimmte Klasse von Substanzen — gelblich gefärbte — die Wirkung eines Absorptionsstreifens im Ultravioletten sich besonders weit ins sichtbare Spektralgebiet bemerkbar machen

sollen. Über einen eventl. Absorptionsstreifen im Infraroten ist aber nichts weiteres ausgesagt, insbesondere nicht, ob er nahe beim sichtbaren Gebiet oder weit entfernt von ihm liegt. Gerade diese Wechselwirkung zwischen einem infraroten und einem ultravioletten Absorptionsstreifen scheint mir aber für das Cottonsche Phänomen maßgebend zu sein und es wäre interessant, zu untersuchen, wie sich dies bei Substanzen verhält, die anomale Rotationsdispersion im sichtbaren Spektrum besitzen, welche aber nicht mit einem Absorptionsstreifen zusammenfällt.

Ich habe noch geprüft, ob auch die Absorption in homologen Reihen eine bestimmte Gesetzmäßigkeit aufweist, insbesondere, welchen Einfluß die einfache, doppelte und dreifache Bindung hat. Aus den Figuren 5—7 geht aber nichts diesbezügliches hervor.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit kamen zwei chemisch homologe Reihen mit zusammen acht stark optisch aktiven Substanzen zur Untersuchung und zwar hinsichtlich der optischen und magnetischen Rotationsdispersion der reinen Flüssigkeiten, wie einiger Lösungen in Benzol. Zur Prüfung der vorhandenen Theorien wurden ferner deren Absorptionsspektra im Ultraviolett, die Dispersion und die Dichte gemessen. Es ergaben sich folgende Resultate:

1. Das Verdetsche Gesetz, nachdem die spezifische magnetische Drehung einer gelösten Substanz von der Konzentration unabhängig sein soll, gilt bei den zwei darauf untersuchten Substanzen nicht. Die magnetische Drehung nimmt mit abnehmender Konzentration zu.

2. Das Wiedemannsche Gesetz, das aussagt, daß die magnetische Drehung der naturlichen proportional ist, gilt nicht für alle acht darauf untersuchten Substanzen. Die natürliche Drehung wächst schneller mit abnehmender Wellenlänge als die magnetische.

3. Die mit der eingliedrigen Drudeschen Formel berechneten λ_0 sind für alle acht untersuchten Substanzen nicht konstant, sondern zeigen einen deutlichen Gang, der innerhalb jeder homologen Reihe gleich, für die verschiedenen Reihen aber verschieden ist.

4. Die aus der Dispersion berechneten Eigenfrequenzen fallen nicht mit denen der Drehung zusammen.

5. Das Hagenbachsche Gesetz, nach welchem sich in homologen Reihen die Rotationsdispersionskurven $f(\lambda)$ der einzelnen Homologen nur durch eine Konstante c voneinander unterscheiden, gilt streng für beide darauf untersuchten homologen Reihen.



6. Ein Versuch zur Erweiterung von 5. auf die Dispersionskurven zeigt, daß sich die Dispersion anders wie die natürliche Drehung verhält.

7. Die Theorien von Lorentz-Livens und Oseen genügen den experimentellen Tatsachen nicht.

8. Das Cottonsche Phänomen, d. h. die Erscheinung, daß bei gelblich gefärbten Substanzen anomale Drehung im sichtbaren Spektralgebiet schon durch einen Absorptionsstreifen im Ultravioletten hervorgebracht werden kann, entspricht den bei 24 Substanzen gefundenen Tatsachen.

9. Eine Gesetzmäßigkeit in den Absorptionsspektren von Substanzen homologer Reihen ergab sich bei sechs untersuchten Reihen nicht.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. A. Hagenbach meinen wärmsten Dank aussprechen für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine Bereitwilligkeit, mit welcher er mir alle zu vorliegender Untersuchung benötigten Meßinstrumente zur Verfügung gestellt hat.

Literatur.

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **82**. 215. 1851.

2) E. Verdet, C. R. **43**. 529. 1856; **44**. 1209. 1857; Ann. de chim. et de phys. (3) **52**. 129. 1858; Pogg. Ann. **100**. 172, 1857.

3) Biot, Mém. de l'Acad. **2**. 114. 1817.

4) J. Stefan, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **50**.

5) L. Boltzmann, Pogg. Ann. Jubelbd. 128. 1874.

6) E. Gumlich, Ann. d. Phys. u. Chem. **64**. 333. 1898.

7) E. Lommel, Wied. Ann. **14**. 523. 1881; **20**. 579. 1883.

8) P. Drude, Lehrbuch der Optik S. 401, Leipzig 1906.

9) Th. M. Lowry, Trans. Chem. Soc. **107**. 1195. 1915.

10) A. Cotton, C. R. **120**. 1044. 1895; Aun. de chim. et de phys. (7) **8**. 347. 1896; Eclair. électr. **8**. 162. 198. 1896; Thèse, Paris 1896.

11) H. Rupe u. Silberstrom, Liebigs Ann. d. Chem. **414**. 99. 1916.

12) H. Rupe u. Krethlow, Liebigs Ann. d. Chem. **423**. 324. 1920.

13) A. Hagenbach, Zeitschr. f. phys. Chem. **89**. 570. 1915.

14) H. Rupe, Journ. de Chim. Phys. **20**. 87. 1923.

15) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektr. und opt. Erscheinungen, Leipzig 1906; The theory of electrons, Leipzig 1909.

16) G. H. Livens, Phil. Mag. **25**. 817. 1913; **26**. 362. 535. 1913; **27**. 468. 994. 1914; **28**. 756. 1914.

17) M. Born, Phys. Zeitschr. **16**. 251. 1915; Ann. d. Phys. **55**. 177. 1918.

18) F. Gray, Phys. Rev. (2) **7** 472. 1916.



19) A. Landé, Ann. d. Phys. **56**. 225. 1918; Phys. Zeitschr. **19**. 500. 1918.

20) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**. 1. 1915.

21) M. Born, Ann. d. Phys. **55**. 229. 1918.

22) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**. 54. 1915.

23) J. M. J. Golse, Thèse, Bordeaux 1911.

24) D. A. Peacock, Journ. chem. soc. **105**. 2782. 1914; **107**. 1547. 1915.

25) P. Wetterfors, Diss. Upsala 1920; Zeitschr. f. Phys. **8**. 229. 1922.

26) F. Lippich, Zeitschr. f. Instrkde. **2**. 167. 1882; **14**. 326. 1894; Wien. Sitzungsber. II. **91**. 1081. 1885; II. **105**. 317. 1896.

27) J. W. Rodger u. Watson, Proc. Roy. Soc. **58**. 234. 1895; Nature **52**. 311. 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. **19**. 323. 1896; Phil. Trans. Amer. Soc. **186**. (2) 621. 1895.

28) F. Agerer, Wien. Anz. 142. 1905; Wien. Ber. **114**. (2a) 803. 1905.

29) C. Pulfrich, Zeitschr. f. Instrkde. **15**. 389. 1895.

30) H. Rubens, Wied. Ann. **53**. 267. 1895.

31) H. Rupe u. Krethlow, Liebigs Ann. d. Chem. **423**. 324. 1920.

32) H. Landolt, Pogg. Ann. Jubelbd. 168. 1874.

33) E. Verdet, C. R. **43**. 529. 1856; **44**. 1209. 1857; Ann. d. Chim. et de phys. (3) **52**. 129. 1858; Pogg. Ann. **100**. 172. 1857; de la Rive, Arch. scinc. phys. **38**. 209. 1870; E. Bichat, Ann. d. l'école norm. **2**. 292. 1873; G. Quincke, Wied. Ann. **24**. 606. 1885; W. Stscheglajeff, Wied. Ann. **28**. 168. 1886; W. H. Perkin, Journ. chem. soc. **36**. 330. 1882; **42**. 421. 1884; **49**. 205. 777. 1886; **51**. 362. 808. 1887; **55**. 750. 1889; **57**. 189. 1890; **59**. 981. 1891; **61**. 800. 1892; **63**. 488. 1893; **69**. 1025. 1896; **81**. 177. 1902; Proc. chem. Soc. 1889. 680; Zeitschr. f. phys. Chem. **21**. 451. 561. 1896; H. Jahn, Berl. Ber. 237. 1891; Zeitschr. f. phys. Chem. **8**. 426; O. Humburg, Berlin 1893, 36 S.; Ostwalds Zeitschr. **12**. 401. 1893; O. Schönrock, Ostwalds Zeitschr. **11**. 753. 1893; S. Oppenheimer, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**. 447. 1898; J. Forchheimer, Diss. Berlin 1900, 37 S.; Zeitschr. f. phys. Chem. **34**. 20. 1900; L. H. Siertsema, Proz. Amsterdam **4**. 339. 1901; Onnes Comm. Leyden Nr. 76, 1901; F. Agerer, Wien. Anz. 1905. 142; Wien. Ber. **114**. (2a) 803. 1905; F. Schwers, Bull. soc. chim. (4) **7**. 1072. 1910; (4) **7**. 1077. 1910; Zeitschr. f. phys. Chem. **75**. 621. 1910; Bull. de Belg. 1910. 850; 1912. 719; C. R. **155**. 398. 1912; K. F. Betche, Diss. Rostock 1919; R. Lucas, C. R. **176**. 81. 1923.

34) H. Rupe und Courvoisier, Hevetica chim acta VI. 1049. 1923.

35) J. A. Disch, Diss. Freiburg i. Br. 1903.

36) R. Bates u. F. P. Phelps, Phys. Rev. (2) **10**. 90. 1917; Le Chatelier, C. R. **109**. 244. 1889.

37) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **82**. 215. 1851; Die Lehre von der Elektr. Bd. 3. S. 1054. 1895; E. Verdet, Rep. of Brit. Ass. II. 54. 1860; A. Disch, Diss. Freiburg i. Br. 1903; Ann. d. Phys. (4) **12**. 1153. 1903; Th. M. Lowry, Chem. News **100**. 150. 1909; E. Darmois, Ann. chim. phys. (8) **22**. 247, 495. 1911. Paris 1910, 139 S; Th. M. Lowry, Phil. Trans. (A) **212**. 261. 1912; Roy. Soc. London, June 27. 1912; Chem. News **106**. 20. 1912; Th. M. Lowry, R. H. Pickard and J. Kenyon, Journ. chem. soc. **105**. 94. 1914; J. Dahlen, Zeitschr. f. wiss. Phot. **14**. 315. 1915; R. Bates u. F. P. Phelps, Phys. Rev. (2) **10**. 90. 1917;

E. O. Hulburt, Astrophys. Journ. **54**. 116. 1921; R. Lucas, Compt. rend. **176**. 81. 1923; L. R. Ingersoll, Phys. Rev. (9) **2**. 257. 1917.

38) K. F. Lindemann, Ann. d. Phys. (4) **63**. 621. 1920.

39) Th. M. Lowry, Journ. chem. soc. **103**. 1067. 1913; **115**. 300. 1919.

40) H. Rupe vgl. 24).

41) H. Grossmann und M. Wreschner, Die anomale Rotationsdispersion. Stuttgart 1921, 56 S.

Basel, den 30. Mai 1925.

(Eingegangen am 8. Juni 1925.)

Silberbestimmung in photographischen Präparaten.

Von

W. Meidinger.

Kürzlich erschien von M. Marasco eine Arbeit über: Eine Titrationsmethode zur Bestimmung von Silber in photographischen Präparaten. (1) Das Verfahren wird der Methode von Eggert (2) gegenübergestellt und soll in vielen Beziehungen vorteilhafter arbeiten als diese. Zu der Veröffentlichung von Marasco sind einige sachliche Bemerkungen bzw. Berichtigungen zu machen.

Die Methode von Eggert wird, wie erinnerlich, folgendermaßen ausgeführt: Mit einer abgemessenen Menge Cyankalium wird das zu bestimmende Silber in das lösliche komplexe Ion $[Ag(CN)_2]''$ verwandelt. Der Überschuß des Cyankaliums wird mit gestellter Silbernitratlösung zurücktitriert, unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern einer Lösung von Jodkalium in konzentriertem Ammoniak als Indikator. Sobald Silberionen im Überschuß vorhanden sind, d. h. sobald die zugefügten Silberionen nicht mehr in $[Ag(CN)_2]''$-Ionen übergeführt werden, tritt eine Trübung von Jodsilber auf, die den Endpunkt der Titration anzeigt. Das Arbeiten in ammoniakalischer Lösung hat den Vorteil größerer Schnelligkeit, weil kein Cyansilber ausfällt wie z. B. bei der Liebigschen Methode.

Marasco arbeitet insofern anders, als er den Überschuß des Cyankaliums nicht mit Silbernitrat zurücknimmt, sondern mit einer Suspension von frisch gefälltem Bromsilber in Wasser. Diese Suspension wird im Überschuß zugesetzt und mit KCN zurücktitriert.

Der Endpunkt der Reaktion ist an dem Klarwerden der Titrationsflüssigkeit zu erkennen. Bei einer Gegenüberstellung beider Methoden fällt rein äußerlich die Umständlichkeit der Methode von Marasco auf. Marasco bedient sich zur Titration eines langsam reagierenden heterogenen Systems (suspendiertes Bromsilber). Eggert arbeitet mit einer rasch wirkenden kristalloiden Lösung (Silbernitrat). Dazu kommt, daß bei der Titration nach M. ein Handgriff mehr zu leisten ist: Das quantitative Überführen der abgemessenen, gefällten Bromsilbermenge in das Titriergefäß.

Ferner läßt sich leicht einsehen, daß eine entstehende Trübung von Jodsilber (Eggert) sich viel besser als Anzeichen für den Titrationsendpunkt eignet als die verschwindende Trübung von Bromsilber (Marasco). Um bei dem Verfahren von M. einigermaßen schnell und exakt arbeiten zu können, ist nach meinen Erfahrungen notwendig, daß das zugesetzte Bromsilber kolloidal bleibt und nicht ausflockt. Damit dies erreicht wird, ist beim Fällen des Bromsilbers das Silbernitrat in das Bromkalium zu geben und nicht umgekehrt, wie Marasco vorschreibt. Arbeitet man nach M., so entsteht der bekannte käsige Niederschlag von Bromsilber, wodurch der Endpunkt der Titration unschärfer wird, weil sich zusammengeballtes Bromsilber sehr langsam löst.

Faßt man den Kernpunkt des Verfahrens von Marasco, nämlich den Zusatz von gefälltem Bromsilber ins Auge, so kann man sich der Vermutung nicht erwehren, daß es dem Verfasser zweifelhaft erscheint, ob die analytischen Vorgänge bei Zusatz von gelöstem Silbernitrat, wo sich alles in Ionenform abspielt, anders verlaufen, als bei Zusatz von unlöslichem Bromsilber.

Völlig unverständlich ist die Bemerkung von Marasco bezüglich der Wirkungsweise des Ammoniaks bei dem Verfahren von Eggert. Er schreibt: By Eggert's method a mixture of ammonia and potassium iodide in water is added. Eggert's article might lead one to suppose that the ammonia is added to keep silver cyanide in solution at the endpoint, which, of course, is not the case. — Marasco verkennt somit einen der Hauptvorzüge der Methode von Eggert: Das beschleunigte Arbeiten bei Gegenwart von Ammoniak, wobei das Ausfallen des Cyansilbers verhindert wird. Denn Tatsache ist jedenfalls, wie die analytische Chemie lehrt, daß Cyansilber in Ammoniak löslich ist.

Der Nachteil der größeren Umständlichkeit des Marascoschen Verfahrens wäre schließlich noch in Kauf zu nehmen, wenn die

Methode dem Verfahren von Eggert unerwarteterweise entsprechend den Behauptungen von M. an Genauigkeit überlegen wäre. Aber auch hier zeigt sich, daß die Angaben von M. nicht zutreffen. Das Verfahren von M. soll nämlich unabhängig von der Gelatinekonzentration in der Titrierflüssigkeit arbeiten, während die Methode von Eggert hierbei angeblich zu niedrige Werte ergibt. Zur Entscheidung der Frage wurden die Methoden von Liebig, Eggert und Marasco nebeneinander ausgeführt. Tabelle 1 zeigt die Analysendaten einer Emulsion, wie sie bei Anwendung der drei Methoden erhalten wurden.

Tabelle 1.

Gegenüberstellung der Titrationsverfahren von Liebig, Eggert und Marasco.

ccm Emulsion	Liebig	Eggert	Marasco
5,00	3,127 % Ag	3,128 % Ag	3,135 % Ag
5,00	3,120	3,130	3,130
5,00	3,133	3,125	3,130
	3,130 % Ag i. M.	3,128 % Ag i. M.	3,132 % Ag i. M.

Man ersieht aus den Zahlen, daß die drei Methoden praktisch gleichwertig sind. Die Methode von Eggert besitzt jedoch vor den anderen den Vorzug, daß sie weitaus am schnellsten arbeitet, weil die Titration im homogenen System vorgenommen wird. Die anderen Methoden brauchen viel längere Zeit, denn man muß sich dem Umschlagspunkt sehr langsam durch tropfenweises Zusetzen der Cyankaliumlösung und Abwarten ihrer Wirkung auf das gelöste Cyansilber (Liebig) bzw. Bromsilber (Marasco) nähern. Daß das

Tabelle 2.

Gegenüberstellung der Titrationsmethoden von Liebig, Eggert und Marasco bei verschiedener Gelatinekonzentration in der Titrierflüssigkeit.

ccm Emulsion	ccm Gelatine 10 %ig	Liebig % Ag	Eggert % Ag	Marasco % Ag
5,00	0	2,22	2,20	2,19
5,00	0	2,18	2,22	2,21
5,00	2,00	2,22	2,21	2,17
5,00	2,00	2,24	2,23	2,21
5,00	4,00	2,25	2,23	2,20
5,00	4,00	2,35	2,21	2,22
5,00	10,00	sehr unscharfer	2,23	2,30
5,00	10,00	Umschlag	2,25	2,44

Verfahren von Eggert gegenüber der Methode von M. 2,3 % Silber zu wenig liefert, wie M. in seiner Arbeit behauptet, konnte entsprechend der obigen Tabelle nicht bestätigt werden, (der Fehler von etwa 1 ‰ fällt in die Fehlergrenze).

Tabelle 2 enthält die Analysendaten einer Emulsion nach der Methode von Liebig, Eggert und Marasco bei steigender Gelatinekonzentration in der Titrierflüssigkeit.

Auch hier ist die Methode von Eggert in jeder Weise im Vorteil und den anderen Verfahren sowohl an Schnelligkeit als auch an Genauigkeit überlegen.

Zum Schluß sei noch auf einige historische Ungenauigkeiten hingewiesen. Nach M. ist die Methode von Eggert bereits von Rebière (nicht Rabière wie M. schreibt) bzw. Dénigès beschrieben. Weder Dénigès noch Rebière haben die Wirkungsweise und Anwendungsfähigkeit der Methode erkannt. Nach Dénigès arbeitet man mit einem Fehler von 2 %, und nach Rébière ist die Methode nur für sehr verdünnte Lösungen brauchbar. Die entscheidende Rolle der richtigen, den Reaktionsteilnehmern ungefähr äquivalenten Konzentration des Jodkaliums als Indikator haben beide Verfasser nicht erkannt. Zu diesem Punkte sei auf die Arbeit von Eggert und Lotte Zipfel: Über ein cyanometrisches Verfahren zur Bestimmung von Silber und Halogenen in ammoniakalischer Lösung (3) hingewiesen, wo die Verfahren von Rebière und Dénigès eingehend diskutiert werden.

Literatur.

1) Industrial and Engineering Chemistry, **16**. (9) 945/46. 1924.
2) Z. f. wissensch. Photogr. **22**. 209. 1924.
3) Ber. d. d. chem. Ges. **52**. Heft 6. 1177. 1919.

Berlin-Treptow, Photochem. Laboratorium der Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, im Februar 1925.

(Eingegangen am 19. März 1925.)

Zur Kenntnis des Reifungsprozesses.

(Fünfte Mitteilung.)

Von

Lüppo-Cramer.

Der große Einfluß der Reihenfolge in der Mischungsart der Halogensilberemulsionen (ob zuerst Silber- oder Haloidsalz) auf Empfindlichkeit und Schleierbildung deutet darauf hin, daß gleich im Entstehungszustande des Halogensilbers sich Verschiedenheiten herausbilden, die durch den nachfolgenden Reifungsprozeß nicht mehr verwischt werden. Man muß also wohl annehmen, daß der Aufbau des Bromsilberkornes beim normalen Mischverfahren (d. h. Eingießen der Silbersalzlösung in die Bromidlösung) sofort von intragranulären Reifungserscheinungen infolge der Löslichkeit des Bromsilbers im zuerst stets vorhandenen Bromsalzüberschuß stark beeinflußt wird. (1) Daß hier auch Adsorptionserscheinungen (-Verdrängungen) bzw. Korneinschlüsse eine Rolle mitspielen, ist wohl wahrscheinlich.

Es ist nun interessant, daß anscheinend ähnliche Verhältnisse auch beim Ammoniakverfahren auftreten, bei dem man annehmen könnte, daß die größe Ammoniaklöslichkeit des Bromsilbers jene andern Einflüsse verdecken würde. Allerdings kann man hierbei die übliche Reihenfolge in der Mischung wohl nicht in dem Sinne umkehren wie in den früher beschriebenen Versuchen, doch scheint die große Rolle eines Bromsalzüberschusses bei der Emulgierung darauf hinzudeuten, daß wenigstens Beziehungen zu den früher erörterten vorliegen.

Schlägt man in unserm klassischen Werke über die Bromsilbergelatine, in Eders Handbuch, nach, so findet man hier in bezug auf die Rolle eines Bromsalzüberschusses über die Äquivalenz verschiedene Angaben, die sich, allerdings nur scheinbar, widersprechen. So wird einerseits festgestellt, daß ein Bromsalzüberschuß, sowohl bei der Siedemethode, wie beim Ammoniakverfahren der Schleierbildung entgegenwirke (2), andererseits aber auch, daß man durch Vermehrung des Bromsalzes höhere Empfindlichkeit erziele (S. 368). An einer anderen Stelle (S. 50) befürwortet Eder wiederum die Erhöhung der Bromsalzmenge als

Mittel gegen Schleierbildung sowohl bei der Siedeemulsion wie beim Ammoniakverfahren, zitiert aber andererseits Abney, der den Bromidgehalt zur Steigerung der Empfindlichkeit erhöht und diese Wirkung durch die Löslichkeit des AgBr in KBr erklärt. Sehr bedeutende Überschüsse über das Äquivalenzverhältnis sollen aber nach der Siedemethode flaue, ja schleirige Emulsionen liefern.

Rein theoretisch sollte man eigentlich als Wirkungen eines Bromsalzüberschusses zweierlei annehmen. Einerseits wird durch die Gegenwart des Bromsalzes die Bildung von Reduktionskeimen erschwert, weil Bromionen ähnlich wie im Entwickler gegen die Reduktion des Bromsilbers durch die Gelatine wirken müssen. Andererseits kann man bei dem höchstdispersen Bromsilber der Lippmannemulsion leicht beobachten, daß auch unter diesen Konzentrationsverhältnissen infolge der Löslichkeit des Bromsilbers als Komplexsalz mit den löslichen Bromiden die Kornvergrößerung durch überschüssiges Bromsalz befördert wird. (3) Dieser Art von Löslichkeit hat nun Abney allgemein auch bei den grobdispersen Emulsionen eine große Rolle zugeschrieben. Er vergleicht (4) die bromsilberlösende Wirkung der Alkalibromide sogar mit jener des Ammoniaks, wobei er allerdings bemerkt, daß wohl das KBr nicht so viel AgBr löse wie das Ammoniak. Hierzu möge zunächst daran erinnert werden, daß eine gesättigte Lösung von Bromsilber in Ammoniak durch geringe Mengen von Bromsalz ausgefällt wird, daß also wenigstens bei Ammoniakemulsionen eine weitere Erhöhung der Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak durch überschüssiges Bromsalz eigentlich nicht zu erwarten ist. Aber man könnte auch vielleicht vermuten, daß zur optimal reifenden Wirkung des Ammoniaks eine gewisse Konzentration desselben auch nicht überschritten werden dürfte. Ist es doch einleuchtend, daß bei einer etwa zu weitgehenden Lösung das Prinzip der Ostwaldreifung, das Anwachsen größerer Teilchen auf Kosten der leichter löslichen kleineren, unter Umständen nicht mehr so gut zur Wirkung kommen kann. Denn, wie P. P. von Weimarn (4a) in seinen grundlegenden Untersuchungen über Peptisation und Umkristallisation wiederholt hervorgehoben hat, kommt es in derartigen Fällen vor allem auch darauf an, daß das betr. Lösungsmittel und seine Konzentration innerhalb derjenigen Grenzen liegt, in denen die Löslichkeit noch eine Funktion der Korngröße ist. Würde eine derart allzuweit gehende Lösung des Bromsilbers in Ammoniak

unter den bei der Emulgierung herrschenden sonstigen Bedingungen vorliegen, so könnte gerade die Gegenwart der die Löslichkeit des Bromsilbers vermindernden Bromionen jenes Optimum für die Reifung wiederherstellen. Versuche zeigten indessen, daß mit einer Verminderung der normalen Ammoniakkonzentration unter den bei der Emulsion A (s. u.) herrschenden Bedingungen der Reifungsprozeß beträchtlich verzögert wurde, das Optimum für die Reifung also bei „vollem Ammoniakgehalt" nicht etwa schon überschritten ist.

Zweifellos sind nun aber die Angaben, daß durch eine Erhöhung der Bromsalzmenge über das Äquivalenzverhältnis hinaus die Empfindlichkeit auch einigermaßen „normaler" Bromsilberemulsionen gesteigert werden kann, durchaus zutreffend. Vielleicht muß man auch hier mit Verallgemeinerungen vorsichtig sein, doch zeigen die folgenden Versuche an sehr einfachen Ammoniakemulsionen mittlerer Empfindlichkeit die Wirkung eines Bromsalzüberschusses sehr einleuchtend.

Zu je 100 ccm 10 %iger Gelatinelösung wurden 6 g Bromammonium und 0,3 g Jodkalium gegeben. Zu dieser Lösung wurde bei einer Temperatur von 43° beider Lösungen 100 ccm ammoniakalische Silberlösung mit 10 % $AgNO_3$ ziemlich rasch zugegeben und die Emulsion in einem Thermostaten von 45° gereift. Nach einer halben Stunde wurden in diese Emulsion 10 g trockne zerschnittene Gelatine eingerührt. Die Emulsion wurde einschließlich der ersten halben Stunde 2 1/2 Stunden lang digeriert und dann in bekannter Weise weiter verarbeitet.

Beim Mischen dieser Emulsion (A) ist nur ein geringer Überschuß von Bromsalz vorhanden. Wurde die Bromidmenge auf 8 g erhöht (Emulsion B), so machte sich sehr bald ein großer Einfluß dieses allerdings bedeutenden Überschusses in dem Sinne geltend, daß die Reifung viel rascher vor sich ging. Nach 1 1/2 Stunden war B schon ganz erheblich empfindlicher als es A nach 2 1/2 Stunden war (66° E.-H. gegenüber 56). Wurden derartige Emulsionspaare noch wesentlich länger (1 bis 2 Stunden) digeriert, so trat auch bei der Emulsion B ein Schleier auf, während A glasklar blieb.

Bei den sensitometrischen Vergleichen zeigte sich eine ganz merkwürdige Schwärzungsskala der Emulsionen B mit dem hohen Bromsalzgehalt. Schon bei einer Belichtung unter der Jones-Skala, die nur 20° lieferte, erschienen auf den getrockneten Platten (im nassen Zustande noch nicht!) mehrere der ersten Felder sola-

risiert, und bei stärkeren Belichtungen wurden so auffallend gute klare Solarisationsbilder erhalten, wie sie bei den an sich sehr viel höher empfindlichen Momentplatten des Handels niemals auftreten und wie ich sie bisher eigentlich nur an abnorm hergestellten und zwar ziemlich feinkörnigen Schichten, wie beim peptisierten Bromsilbergel (5) oder an Bromsilberkollodiumtrockenplatten (6) beobachtete. Eine derartig ungewöhnlich starke Neigung zur Solarisation, die auch an den Kurven des Goldbergschen Densographen studiert wurde, zeigten die ohne den großen Bromsalzüberschuß hergestellten Vergleichsemulsionen niemals. Zu einem Teile ist die große Neigung der B-Schichten zur Solarisation gewiß wieder der Gleichartigkeit ihres Kornes zuzuschreiben: Es fehlen hier die weniger empfindlichen kleineren Körner, die bei rationell oder mit Glück konstruierten oder auch aus verschieden empfindlichen und graduierten Emulsionen gemischten guten Platten des Handels bei der Überbelichtung vikariierend eintreten. Gibt es doch Platten, die überhaupt nur schwer regelrechte Solarisation liefern.

Schon ohne mikroskopische Untersuchung des Plattenkornes ließ das Aussehen des Silberniederschlages der Negative darauf schließen, daß das Korn der Emulsion B beträchtlich größer sein mußte als das von A. In der Tat zeigten die mikrophotographischen Vergleichsaufnahmen, daß das Bromsilberkorn von B durchschnittlich sehr viel größer und besonders auch viel regelmäßiger war als das von A. Der Bromsalzüberschuß hat also die Kornvergrößerung beträchtlich gefördert. Die Versuche wurden mehrfach mit demselben Ergebnis wiederholt. Auch die Erhöhung der Bromsalzmenge auf nur 7 g anstatt 8 g ließ schon die beschriebene starke Wirkung auf Korngröße, Empfindlichkeit und Neigung zur Solarisation erkennen. Jodsilberfreie Emulsionen verhielten sich in bezug auf die Reifungsbeschleunigung durch überschüssiges Bromammonium nicht grundsätzlich anders als die mit 3 % AgJ.

Wurden der oben beschriebenen Emulsion A erst sofort nach dem Silbereinlauf weitere 2 g Bromammonium zugegeben, so bewirkte dies eine starke Verzögerung des Reifungsprozesses; die Gegenwart des Überschusses schon im Entstehungsmomente des Bromsilbers ist also entscheidend für die Reifungsbeschleunigung. Bei ammoniakfreien mittelempfindlichen Siedeemulsionen hatte dagegen der Zusatz des entsprechenden Bromsalzüberschusses schon gleich bei der Emulgierung auch eine stark verzögernde Wirkung.

Bromkalium wirkt in der dem Bromammonium äquivalenten Menge auffallend viel weniger stark als Überschuß in der bei den Emulsionen A und B gekennzeichneten Weise. Das äquivalente Mengen der Haloidsalze bei den photographischen Prozessen sich nicht immer ohne weiteres vertreten lassen, ist wohl allen erfahrenen Praktikern bekannt. Eder erwähnt a. a. O. S. 20, daß er beim Ammoniakverfahren das Bromkalium dem Bromammonium vorziehe. Ich selbst habe im Laufe von mehr als zwei Jahrzehnten fast täglich ammoniakalische Bromsilberemulsionen verschiedenster Art hergestellt und gefunden, daß sich bei bestimmten Arbeitsmethoden das Bromkalium, bei andern dagegen das Bromammonium besser eignet. Es liegt nahe, anzunehmen, daß neben verschieden weitgehender Komplexsalzbildung hier vielleicht auch Einschlüsse der Salze in das Kristallgitter des Bromsilbers mit maßgebend sind. Spricht doch auch vieles dafür, daß das Bromsilberkorn wenigstens in Spuren Gelatine einschließt (7) und W. D. Bancroft (8) nimmt sogar an, daß das sog. Bromsilberkorn ein Komplex von AgBr, Gelatine und Wasser ist. Auch könnte man an die von B. Homolka (9) bei seinen bekannten Untersuchungen über den Randschleier gefundene Tatsache denken, daß die Wanderung der Bromsalze in der Gallerte in hohem Maße von der Molekulargröße des betr. Bromsalzes abhängt. Immerhin liegt auch hier einer der zahlreichen noch ungeklärten Fälle vor, die kürzlich K. Kieser (10) zu einer für den reinen Theoretiker vielleicht etwas betrüblichen Äußerung veranlaßten. Kieser sagt: „Bislang kann nur das sachgemäß durchgeführte Emulsionsexperiment die wirkliche Brauchbarkeit erweisen, und der geschickte und gewissenhafte Empiriker kann heute noch aller theoretischen Erörterungen über Emulsionsprobleme, insbesondere auch über das der Reifung vergnüglich spotten." — Das braucht uns aber nicht abzuhalten, in der Sache fortzufahren.

Es wurde schon oben kurz auf frühere Untersuchungen über die Reifung von Lippmannemulsionen durch KBr hingewiesen und es ist auch bekannt (11), daß durch bloßes kurzes Baden solcher Schichten in KBr-Lösung und Wiedertrocknen eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung (auf das 5 bis 6 fache) eintritt. Auch daß man, ähnlich wie durch Ammoniak, Lippmannplatten durch Bromkaliumlösung „entwickeln" kann, wurde von mir a. a. O. mitgeteilt. Nach den Ergebnissen mit ammoniakalischen Emulsionen erschien es nicht uninteressant, wie sich die beiden in Betracht

kommenden Momente, einerseits Kornvergrößerung infolge von intermediärer Lösung im KBr, andererseits Gegenwirkung des KBr gegen die Reduktionskeimbildung bei diesen höchstdispersen Systemen nebeneinander verhalten würden.

Es wurden wie in einer früheren Mitteilung (S. 111) kornlose Bromsilberemulsionen mit 3 % AgJ hergestellt, die eine (C) mit ganz geringem Bromsalzüberschuß, während der Bromsalzgelatinemischung der andern (D) noch 1 g NH_4Br pro Emulsion aus 5 g $AgNO_3$ im Überschuß zugegeben wurde. Die Reifung der Emulsion D erfolgte in den ersten Stadien mit zunehmend rascher Kornvergrößerung und Steigerung der Deckkraft gegenüber C. Aber auch die Lichtempfindlichkeit wächst bei D rascher. Bei einer passenden Lichtquelle gemessen zeigte die Emulsion C nach 1 stündiger Digestion bei 65° im Eder-Hecht-Sensitometer 54, D 66; nach 5 Stunden C 76, D 96. Nach 20 Stunden zeigte C bei völliger Klarheit 90, während D annähernd dieselbe Gradzahl zwar erkennen ließ, aber ganz verschleiert und flau war. Auch war D wieder ganz transparent geworden, da die bei der Umkristallisation entstandenen ziemlich großen Kriställchen wie in ähnlichen bekannten Fällen nur eine äußerst geringe Deckkraft mehr besitzen. C war aber nach gleicher Zeitdauer immer noch sehr feinkörnig und opak. Es zeigte sich also auch bei diesen Emulsionen die starke Steigerung der Empfindlichkeit mit zunehmender Korngröße und endlich Schleierbildung durch das überschüssige Bromsalz, mithin das, was schon oben in einem Abney-Zitat von Eder erwähnt wurde.

Auch bei diesen Emulsionen wirkte ein Überschuß von KBr anstatt von NH_4Br wenigstens in bezug auf die Schleierbildung nicht so durchgreifend. Es wurden bei einem zweiten Vergleich 2 g KBr im Überschuß verwendet. Die E.-H.-Grade bei der Reifung (wie oben) waren folgende.

	Ohne KBr-Überschuß (E)	Mit KBr-Überschuß (F)
Nach 2 Stunden	68	84
„ 5 „	82	98
„ 7 1/2 „	84	102
„ 20 „	86	114

Bei den 5 Stunden lang digerierten Proben bildete sich schon der große Unterschied in der Deckkraft des Negativsilbers aus: F gab ein viel dünneres Bild als E und zeigte in den ersten 20 Graden bereits Solarisation; Schleierbildung trat aber auch

nach 20 Stunden erst in sehr geringem Maße bei F, bei E gar nicht auf.

In einem leider nur sehr kurz gehaltenen Artikel: „Intermediäres bei der Emulsionsbildung“ ergreift auch R. Ed. Liesegang (12) das Wort zu den im vorstehenden behandelten Problemen. Dieser Forscher, dessen Ausführungen doppelt wertvoll sind, weil er nicht nur der erstaunlich vielseitige Theoretiker auf allen physikalisch-chemischen und vielen anderen Gebieten ist, sondern auch viele Jahre lang sich praktisch auf dem Gebiete der Emulsionsbereitung betätigt hat, führt unter anderm aus, welch große Rolle die rein mechanische Bewegung der Emulsion während des Prozesses spielt. Er sagt:

„Trotz besten Rührens gibt es da Stellen, an welchen sich Bromsilber in Gegenwart eines Überschusses von Silbernitrat befindet, während der andere Teil im Bromkaliumüberschuß ist. Ersteres hat Silber-, letzteres Bromionen adsorbiert. Dadurch sind die Körner verschieden elektrisch geladen und ziehen sich an, wenn sie sich einander nähern. Neben dieser elektrischen Verkittung findet auch noch eine chemische statt, weil sich aus den adsorbierten Brom- und Silberionen neues Bromsilber bildet. Deshalb ist die Art des Zufließens und des Rührens von so außerordentlichem Einfluß auf die Eigenschaften der Emulsion.“

Liesegang gibt sodann weitere beachtenswerte Hinweise auf die Rolle von Chlorsilber und Jodsilber innerhalb der Bromsilberemulsionen, des ersteren als „Formkatalysator“ des letzteren als stark aktiven Bestandteiles in dem früher an dieser Stelle (13) bereits diskutierten Sinne.

Zu den Liesegangschen Ausführungen über die Bedeutung des Silberzuflusses und des Rührens bei der Emulsionsbereitung möchte ich aus eigener Erfahrung heraus bemerken, daß auch hier wieder die Art der Zusammensetzung der Emulsion die Verhältnisse wesentlich beeinflußt. In einer früheren Mitteilung (S. 138) führte ich ein Beispiel dafür an, welch große Rolle die Art des Silbereinlaufes beim Emulsionsprozeß tatsächlich spielt. Es gibt aber auch Emulsionen, bei denen dieser Faktor weit weniger ins Gewicht fällt, wohl deshalb, weil hier vor allem eine nachträgliche Umkristallisation des Bromsilbers entscheidend ist. Bei manchen Emulsionsverfahren spielt die Art der mechanischen Rührung eine außerordentlich große Rolle, andere hingegen zeigen eine verhältnis-

mäßig große Indifferenz gegen Abänderungen in der Konstruktion und Wirkungsart des Rührwerkes. Liesegang hat wohl besonders ammoniakfreie und an Halogensilber verhältnismäßig wenig konzentrierte Emulsionen für den Positivprozeß im Auge. Es ist aber klar, daß hier die von ihm angedeuteten Momente wesentlich stärker in die Erscheinung treten werden als bei den an Halogensilber viel höher konzentrierten ammoniakalischen Emulsionen für Negativzwecke. Man überlege sich auch einmal, wie verschieden sich die Verhältnisse bei ammoniakalischen Emulsionen gestalten, wenn man einerseits mit „Silberoxydammoniak" arbeitet, andererseits aber wenn man das Ammoniak in mehr oder weniger großer Menge der Bromsalzlösung zufügt und dann die reine Silbernitratlösung einfließen läßt: im ersten Falle steigt die Ammoniakkonzentration von Anfang bis zu Ende des Silbereinlaufes, im letzteren ist sie konstant und kann viel wirksamer sein. Die Anzahl der Variablen bei der Emulsionsbereitung ist eben viel größer als man es sich oft vorstellt und der Überblick wird dadurch natürlich außerordentlich erschwert.

Einen interessanten Beitrag zu den Reifungsproblemen veröffentlichte auch unlängst A. Steigmann.(14) Steigmann stellt einen zweifellos neuen Gedanken bezüglich der Rolle des Jodsilbers als Keim bei der Bromsilberkristallisation zur Diskussion und regt Versuche an, die Emulgierung in bezug auf die Korngröße dadurch zu beeinflussen, daß man zuerst hochdisperses Jodsilber für sich allein erzeugen und dieses dann als Kristallisationskeimmaterial für die Bromsilberbildung benutzen solle. Ich glaube zwar Veranlassung zu haben, die Verhältnisse unter diesen Umständen als komplizierter anzusehen als Steigmann, möchte mich aber vorläufig nicht weiter in reine Spekulationen ergehen. Denn schon aus bloßer Ökonomie des Gedankensystems halte ich rein theoretische Betrachtungen auf diesem Gebiete so lange für nicht sehr verlockend, als noch die Möglichkeit vorzuliegen scheint, den Fragen experimentell näher zu treten. Das ist aber rein persönliche Auffassung und Arbeitsgewohnheit meinerseits und soll nicht etwa eine Kritik an den beachtenswerten Erörterungen von Steigmann in sich schließen.

Literatur.

1) Diese Zeitschr. **23**. 138. 1925.

2) Eders Handb., Bd. III (Halle 1903), S. 362, 363, 365, 371.

3) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 8; Kolloidchem. u. Photogr., 2. Aufl., Dresden 1921, S. 14.

4) Eder, a. a. O. S. 13.

4a) P. P. von Weimarn, Kolloid-Zeitschr. **4**. 126, 198, 316 1909, **7**. 263. Kolloidchem. Beihefte, **1**. 397 ff. 1909—1910.

5) Phot. Korr. 1910, S. 443; E. Stenger, ebenda S. 445.

6) Kolloid-Zeitschr. **16**. 160. 1915.

7) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1911, S. 355 u. f. 1912, S. 215.

8) Eders Jahrb. 1911, S. 411.

9) Phot. Korr. 1906, S. 216.

10) Phot. Ind. 1925, Nr. 8, S. 187.

11) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. **17**. 51. 1915.

12) R. Ed. Liesegang, Phot. Ind. 1925, Nr. 5, S. 111.

13) Diese Zeitschr. **23**. 88 u. 111. 1924.

14) A. Steigmann, Phot. Ind. 1925, Nr. 9, S. 228.

(Eingegangen am 28. März 1925.)

Das Silber in der Photographie.

Von

Lüppo-Cramer.

Die Fülle der Erscheinungen, die uns einerseits das Halogensilber im Reifungsprozeß, andererseits das Silber des noch latenten Bildes trotz seiner außerordentlich kleinen Menge darbietet, wird vielleicht noch übertroffen von der Mannigfaltigkeit der Formen und Farben des Silbers, die auch zu einem großen Teil wieder in den Varianten des photographischen Entwicklungsprozesses zutage treten.

In ähnlicher Weise, wie man vor den klassischen Untersuchungen Carey Leas die kolloiden Formen des Silbers durch Suboxyde und andere chemische Verlegenheitskörper erklären wollte, hatte man schon früh die verschiedenartigen Silberniederschläge, wie sie bei der Elektrolyse von Silbersalzen entstehen, als Silberhydrüre deuten wollen. Demgegenüber stellte J. C. Poggendorff(1) 1848 in einer Arbeit: „Über die angeblichen Hydrüre des

Silbers und einiger anderer Metalle" fest, daß es sich hierbei stets um verschiedene Zustände des Metalles handele. Poggendorff sagt:

„Es ist beinahe unmöglich, die mannigfaltigen Erscheinungen, die bei diesem Prozeß auftreten, im Detail zu beschreiben; aber es ist auch unnötig, da sie alle ihre Erklärung ganz einfach darin finden, daß dort, wo die Stromintensität hinreichend groß ist, ein dunkler, und wo sie es nicht ist, ein mehr oder weniger heller und selbst silberweißer Niederschlag entsteht."

Poggendorff beobachtete auch zuerst die leichte Umwandlung des schwarzen Silbers in das helle und hebt hervor, „daß aber, was einmal die Farbe verändert hat, sich nicht wieder in Schwarz verwandeln läßt". Er sagt ferner:

„So knüpft sich an diesen Niederschlag ein nicht unbedeutendes physikalisches Interesse, die Merkwürdigkeit nämlich, daß eine bloße Zerteilung und Auflockerung das Silberweiß des kompakten Metalles in vollkommenes Schwarz umwandelt. Das Silber steht jedoch in dieser Beziehung nicht allein; die Umwandlung findet sich auch beim Platin und mehreren anderen Metallen, sowie vermutlich bei vielen farblosen oder weißen Substanzen, denen ein hohes Brechungsvermögen eigen ist. Bei keiner Substanz wird aber meines Wissens eine solche Rückkehr aus dem schwarzen in einen helleren Zustand beobachtet, wie sie beim Silber stattfindet."

H. W. Vogel (2) schrieb 1862: „Über die Zustände, in denen das Silber bei der Reduktion seiner Salze auf nassem Wege auftritt." Er bestätigte die Befunde Poggendorffs und sagt u. a. über die Umwandlung des schwarzen Silbers in graues bzw. weißes, daß sie freiwillig schon beim bloßen Erschüttern des Niederschlages oder beim Auswaschen auf dem Filter geschehe. Ferner erfolgt der Übergang rasch durch verdünnte Mineralsäuren, langsamer durch Essigsäure. Unter Silbernitrat aufbewahrt ist die schwarze Farbe viel beständiger. Vogel untersuchte das schwarze Silber auch mikroskopisch und er bezeichnet es als baumförmiges Silber. Er sagt: „Der schwarze Niederschlag unterscheidet sich demnach von dem später sich ausscheidenden grauen nur durch die Größe der einzelnen Kristallgestalten."

Im Gegensatz zu Poggendorff ist H. W. Vogel der Meinung, daß die Ursache der schwarzen Farbe nicht allein auf die Zerteilung zurückgeführt werden könne. Bei der Reduktion von Silbersalzlösung mit Eisenvitriol erhielt Vogel teilweise Kristalle, was schon G. Rose (3) beschrieben hatte.

Daß das schwarze Silber einen besonders hohen Dispersitätsgrad gegenüber dem hellen besitzt, erkannte schon R. Ed. Liesegang in seinen weiter unten zu besprechenden Arbeiten. In ganz besonders umfassender und vielseitiger Weise haben sich

neuerdings V. Kohlschütter und T. Toropoff (4) mit dieser Frage beschäftigt, die u. a. den Übergang des schwarzen Silbers in weißes bei der Elektrolyse in folgender Weise beschreiben:

„Die ganz unmittelbar beobachtete Kontraktion der schwarzen Silbermasse ist demnach offenbar nur eine solche der Gesamtoberfläche und die Änderung der Farbe beruht darauf, daß ursprünglich feiner verteilte und locker aneinander gelegte kleine Kriställchen und Kristallpartikelchen, die das Licht nach allen Seiten zerstreuen, sich zu größeren Kristallen oder Aggregaten vereinigen, an deren glatteren Flächen auch das typische Reflexionsvermögen des Silbers hervortritt." (5)

Über seine zahlreichen wertvollen Arbeiten über die Silberformen hat unlängst Kohlschütter (6) ein zusammenfassendes Referat veröffentlicht, auf das ganz besonders verwiesen sei. Ich möchte als ganz speziell auf die photographischen Silberformen passend nur noch folgende Stellen zitieren:

„Der Hauptunterschied zwischen den verschiedenen Arten wird sich aber fast immer auf Teilchengröße und Dispersitätsgrad zurückführen lassen, d. h. es genügt zum Verständnis der Verschiedenheiten, sich das Metall isoliert vom Medium zu denken. Bestimmend für die Beschaffenheit in dieser Hinsicht sind neben der Geschwindigkeit, mit der die Abscheidung erfolgt, die Verdünnung der Lösung, die Viskosität des Dispersionsmittels und mancherlei Umstände, die während und nach der Bildung des Silbers ihre Wirkung ausüben und unter denen der Gegenwart an der Reaktion nicht direkt beteiligter Stoffe die vielleicht größte Bedeutung zukommt." (Gesperrt von L.-C.)

Bezüglich des schwarzen Silbers, wie es bei der Elektrolyse entsteht, sagt Kohlschütter:

„ . . . das schwarze Silber verhält sich sonach ganz wie ein Metallsol, das durch OH-Ionen stabilisiert, durch H-Ionen rasch gefällt wird. Da es kristallinisch ist, hat man es als ein disperses System zu betrachten, das durch seine Mittelstellung zwischen den amorphen kolloiden Silberzerteilungen und den glänzenden kristallinischen Abscheidungen von vollständig metallischem Habitus charakterisiert ist."

Schon 1895 veröffentlichte R. Ed. Liesegang (7) interessante Studien über das Silber, wie wir es speziell in den photographischen Prozessen vorfinden.

Liesegang reduzierte Silbernitrat mit Pyrogallol und Soda, wobei er ein rein schwarzes, sehr langsam sich absetzendes Silber erhielt, das er als „A-Form" bezeichnet. Ließ er bei der Reduktion das Alkali weg, so bildete sich ein sehr rasch sich absetzendes, sehr hell, fast weiß gefärbtes Silber („B-Form"). Liesegang fand nun, daß sich diese verschiedenen Silberformen sehr charakteristisch verschieden gegen Sublimatlösung wie auch gegen Kupferbromid verhalten. Während A durch eine konz. $HgCl_2$-Lösung sofort ausgebleicht wurde, wurde B durch diese Lösung dunkel gefärbt.

A wurde, wie das Silber eines Negativs, nach der Behandlung mit $HgCl_2$ durch Ammoniak dunkel gefärbt (Verstärkung), während das mit Sublimat behandelte Präparat B durch NH_3 keine weitere Veränderung erfuhr. Ganz ähnlich wie A verhielten sich alle durch alkalische Entwickler aus Silberlösung reduzierten Silberniederschläge, während der Forscher B-Formen auch durch Reduktion mit Eisenvitriol, mit Hydrochinon und Metol (ohne Alkali) erhielt. Die Abwesenheit von Alkali war aber nicht allein das entscheidende für die Silberform, denn auch durch Gallussäure, sowie durch o-Amidophenol ohne Alkali entstand die schwarze A-Form. Bei der Lösung der verschiedenen Silberreduktionen (nach gründlichem Auswaschen) in Salpetersäure zeigte sich nur die A-Form stets von den Oxydationsprodukten der Entwicklersubstanzen stark gefärbt, woraus Liesegang folgerte, daß die schwarze Silberform eine sehr große Adsorptionsfähigkeit besitzt. Aus diesem Grunde waren auch die durch Metol und Soda oder durch andere alkalische Entwicklerlösungen reduzierten Silberformen nach der Ausbleichung mit Quecksilberchlorid stets etwas gelblich oder bräunlich gefärbt.

Der Verfasser (8) bestätigte 1908 die Liesegangschen Versuche und erweiterte sie nach mehreren Richtungen. Ich stellte den großen Einfluß des Sulfits und anderer Bromsilberlösungsmittel auf die Formen des reduzierten Silbers fest und untersuchte den Einfluß des Emulsionsbindemittels auf Farbe und Struktur des Negativsilbers, das auf Bromsilberkollodiumschichten, besonders in der sog. „Schnellphotographie" sich als ausgesprochenes B-Silber im Sinne Liesegangs erweist. Das Negativsilber der Bromsilbergelatineplatten ist dagegen typisches A-Silber, was vor allem durch seine starke Adsorptionsfähigkeit bewiesen wird. Später (9) gelang es mir auch, durch Peptisation des Negativsilbers durch bloßes Kochen mit Wasser dieses zu einem bräunlichen Sol von kolloider Teilchengröße abzubauen. In einer zusammenfassenden Arbeit über den Entwicklungsprozeß gedenke ich auf diese photographisch wichtigste Grundform des Silbers zurückzukommen.

Das gewöhnlich im engeren Sinne als kolloides bezeichnete Silber hat uns Carey Lea (10) in seinen grundlegenden Arbeiten herzustellen gelehrt. Nach den Leaschen Reduktionsmethoden, von denen die mit Ferrozitrat und die mit alkalischer Dextrinlösung die wichtigsten sind, erhält man gelbe bis orangerot gefärbte klare Sole, die beim Eintrocknen in dünner Schicht oder bei langsamer Koagulation auch rein rote, violette und blaue Nuancen zeigen.

Unter Zugrundelegung des Zsigmondyschen Prinzips der Auslösung von Silberreduktionsgemischen durch die Leaschen Sole als Keimmaterial kann man die sämtlichen Farben des kolloiden Silbers von gelb über orange nach rot, violett und blau in haltbarer Form als Gelatinefolien herstellen. (11) Man verfährt dabei in folgender Weise.

Man fügt zu 20 ccm einer 10 proz. Lösung von gelbem Dextrin 20 ccm 10 proz. Natronlauge und 45 ccm Wasser. Hierzu gibt man 15 ccm 10 proz. Silbernitratlösung. Nach etwa 15 Minuten ist die Reduktion zu dem in der Verdünnung rein gelben Keimsol beendigt. Eine Reinigung dieses Sols ist für die weitere Benutzung als Keimflüssigkeit nicht erforderlich.

Man stellt ferner gereinigte Gelatine her, indem man Emulsionsgelatine mit dest. Wasser gründlich auswäscht. Zu 500 ccm 2 proz. Gelatinelösung von 30^0 fügt man 20 ccm 10 proz. Silbernitratlösung und mißt 5 mal je 100 ccm davon ab.

Das oben erwähnte ungereinigte Silbersol verdünnt man auf das 30 fache und fügt hiervon zu je 100 ccm der Silbernitratgelatine zu a/0, b/0,5, c/2, d/5, e/10 ccm., Alsdann wird zu jeder Mischung 4 ccm 10 proz. alkoholischer Hydrochinonlösung gegeben.

Nach 20 Minuten ist die Reduktion beendet und es ist in der Durchsicht: a/graublau, b/blau, c/rot, d/gelbbraun, e/grün. Durch Variierung der Menge des Keimsols sind zahlreiche Zwischenstufen in der Farbe zu erhalten. Beim Eintrocknen der neu enthaltenen Sole nach dem Verdünnen mit gleichem Volumen 10 proz. Gelatinelösung auf Glasplatten erhält man ganz bedeutend reinere Farben unter Verschiebung der ganzen Farbenskala nach dem blauen Ende des Spektrums: das gelbbraune Sol wird rot, das rote violett bis blau; das grüne Sol wird mißfarben braun, aber beim Anfeuchten wieder grün. Die Farbe der Sole ist übrigens auch weitgehend von der Qualität der Gelatine abhängig.

Nach der Art der Herstellung ist, wie eine einfache Überlegung zeigt, das Silber in diesen verschiedenen Solen von der Größe der Teilchen abhängig; das gelbe Sol hat die kleinsten, das blaue die größten Teilchen, dazwischen liegen die roten und violetten Nuancen mittlerer Teilchengröße. Bezüglich des vielumstrittenen Zusammenhanges zwischen Farbe und Teilchengröße muß hier auf die allgemeinere kolloidchemische Literatur und die bereits zitierten Arbeiten des Verfassers (12) verwiesen werden.

Sehr wertvolle Untersuchungen über die Farbe von Photo-

chlorid und von kolloidem Silber veröffentlichte auch K. Schaum mit seinen Schülern.(13) Schaum und Lang stellen u. a. die interessante Tatsache fest, daß der Teilchendurchmessers für blaugrüne Sole etwa dem dreifachen Wert des Durchmessers für gelborange Dispersionen entspricht, wie es die Theorie erfordert.

In den gewöhnlichen photographischen Prozessen tritt das ausgesprochen farbige Silber als „dichroitischer Schleier" und im Auskopierprozeß auf. Bei gewissen anormalen Entwicklungsvarianten entsteht anstatt des gewöhnlichen schwarzen Silbers der Negative ein mehr oder weniger farbiges Silber. Solche Silberfarben bilden sich in der Halogensilbergelatine aber auch bei Abwesenheit von Belichtungskeimen und führen hier zu den sog. Farbschleiern oder dichroitischen Schleiern. In der Praxis entsteht der Farbschleier meist infolge von Verunreinigungen des Entwicklers mit Fixiernatron oder andern Bromsilberlösungsmitteln; aber auch bei Abwesenheit von solchen Verunreinigungen unter Umständen dann, wenn stark verdünnte (Stand-)Entwickler oder mit sehr viel Bromsalz versetzte Hervorrufungslösungen zu lange auf eine Platte oder ein Entwicklungspapier einwirken.

Wir wir oben sahen, ist das kolloide Silber im Zustand höchster Verteilung gelb und wird mit zunehmender Teilchengröße rot, violett und blau. Denselben Farbenübergang beobachtet man bei steigender Ausbildung des Farbschleiers. Unter besonderen Verhältnissen entsteht statt des farbigen sogar ein intensiv silberglänzender „Silberschleier". Dichroitische Schleier nennt man jene Erscheinungen übrigens nicht ganz mit Recht, da eigentlich wohl nie ein wirklicher Komplementärfarben-Dichroismus vorliegt, sondern die in der Schichtdurchsicht farbigen Schleier sind meist ohne große Unterschiede in der Aufsicht grünlich- oder gelblichgrau.

Starke Ausbildung von Farbschleier auf unbelichteten Platten führt manchmal zu einer besonderen Art von umgekehrten Bildern, indem das in den unbelichteten Stellen des Bildes reduzierte farbige Silber eine stärkere Deckkraft erlangt als das normalerweise entstehende schwarze Silber. Diese Umkehrungserscheinung wird als Pseudosolarisation bezeichnet.(14)

Daß das Schutzkolloid Gelatine bei diesen Erscheinungen eine entscheidende Rolle mitspielt, geht daraus hervor, daß bei Kollodiumplatten dichroitische Schleier nicht bekannt sind und daß man die Ferrotypien auf Kollodiumtrockenplatten (in der sog. Schnell-

photographie) in einem stark fixiernatronhaltigen Entwickler gleichzeitig hervorruft und ausfixiert, ohne daß hierbei Störungen durch Schleier entstehen. (15)

Außer bei jenen Entwicklungsstörungen tritt das ausgesprochen farbige Silber hauptsächlich nur im Auskopierprozeß auf. In diesen Schichten haben wir es mit einem Chlorsilber sehr hoher Dispersität zu tun, das an der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit steht. Eine Reifung ist meist nur in geringem Grade erwünscht, sie erfolgt wegen der verhältnismäßig leichten Löslichkeit des Chlorsilbers oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, zumal in den Anfangsstadien. Eine Begleiterscheinung des hohen Dispersitätsgrades, der geringen Korngröße des Chlorsilbers ist nun auch die Kleinheit der Silberteilchen, die sich bei der Belichtung daraus bilden. Ich verweise hier auch auf die in einer früheren Mitteilung (16) über den Auskopierprozeß und dessen Chemismus gemachten Angaben.

Von den normalen. Farben des Silbers beobachtet man beim Anlaufen der Auskopierpapiere nur rote bis violette und blaue Töne. Wäscht man aber gewisse ungereifte Emulsionen vor der Belichtung gründlich mit dest. Wasser aus, wobei alle organischen Silbersalze entfernt werden, so läuft das dann zurückbleibende Chlorsilber orangegelb an. (17) Auch wenn man solche gelb angelaufenen Papiere trocknet, behalten sie die Farbe, die mit der der Schichten übereinstimmt, die man nach der Carey Leaschen Dextrinreduktionsmethode erhält. Die Tatsache, daß solche Schichten auch nach dem Trocknen gelb bleiben und nicht rot werden, ist wichtig, denn sie beweist erfahrungsgemäß die außerordentlich geringe Teilchengröße des gebildeten Silbers. Die auf andere Weise erhaltenen für den Entwicklungsprozeß bestimmten Chlorsilbergelatineemulsionen, wie man sie z. B. nach Eder und Pizzighelli erhält, laufen auch bei Vermeidung einer absichtlichen Reifung doch stets gleich rot oder sogar blau an.

Die Farbe der unfixierten Auskopierschichten ist stets einheitlich, d. h. die stark belichteten Bildteile weisen keine andere Farbe auf als die schwächer belichteten. Dagegen wurde vom Verfasser (18) auf bestimmten mittelkörnigen Bromsilbergelatineschichten nach einer Imprägnierung mit Silbernitrat eine Skala erhalten, die nach dem Fixieren von den Feldern schwächster bis zu denen stärkster Belichtung ansteigend alle Farbennuancen von gelb über rot nach blau aufwies.

Auf gewissen unfixierten Chlorsilbergelatine-Auskopierschichten läßt sich rein schwarzes Silber durch „Lichtreifung" erhalten, wenn man die in Wasserdampf gequollenen Schichten in feuchter Atmosphäre längere Zeit dem Sonnenlichte aussetzt. (19) Derartiges schwarzes Silber wird auch durch bloßes Erwärmen mit Wasser wieder zu gelbem Silbersol peptisiert.

In photographischer Beziehung wichtig ist das Adsorptionsvermögen des Silbers, vor allem gegenüber dem Thiosulfat der Fixierbäder. Wenn man normal entwickelte Negative vor der Fixierung zunächst mit Chromalaun härtet und darauf mit aller Vorsicht in konzentrierter Bromammoniumlösung fixiert, so gelingt es, das Negativsilber frei von adsorbierten Substanzen zu erhalten. Badet man nun derartige Bilder in Thiosulfatlösung, wäscht gründlich und löst sodann das Silber mittels Chromsäuremischung, Salpetersäure oder Persulfat heraus, so hinterbleibt ein starker gelbbraun gefärbter Rückstand, der sich bei näherer Untersuchung als Schwefelsilber erweist. Diesen Rückstand, gemischt mit Halogensilber, liefert jedes normalerweise in Thiosulfat fixierte Negativ. (20) Nach späteren Untersuchungen von Lumière und Seyewetz (21) spielt besonders auch das Jodsilber hier eine große Rolle. Eingehende Untersuchungen des Verfassers haben nun ergeben, daß die Adsorption des Thiosulfates durch das Negativsilber in letzter Instanz die Ursache des eigentümlichen Abschwächungsvorganges mit Persulfat ist. Das Silber eines Negativs ist in den schwächer belichteten Teilen feiner verteilt als in den Lichtern. Die Schatten adsorbieren daher auch relativ mehr Thiosulfat als die Lichter und deshalb werden die durch das Thiosulfat weniger geschützten Lichter rascher vom Persulfat angegriffen. Ich kann hier nur auf meine zahlreichen Arbeiten über diese Frage hinweisen, in denen auch mehrere andere eigenartige Reaktionen der Negativsubstanz beschrieben werden, die alle auf den verschiedenen Dispersitätsgrad der verschiedenen Bildteile zurückzuführen sind. Man findet das Material über diese Frage in einer zusammenfassenden Schlußarbeit des Verfassers, Phot. Korr. 1914, S. 241 u. 301, in der auch die katalytische Theorie des Persulfatabschwächungsvorganges von Stenger und Heller sowie die Ansichten anderer Autoren ausführlich gewürdigt werden.

In neuerer Zeit erschienen Arbeiten über das Persulfatproblem von G. I. Higson (22) sowie von S. E. Sheppard. (23) Während

der erstere die katalytische Theorie von Stenger und Heller bevorzugt, neigt Sheppard der „dispersoidchemischen“ Auffassung des Verfassers zu.

Anmerkungen.

1) Poggendorffs Annalen d. Physik u. Chem. **75**. 337. 1848.

2) Ebenda **117**. (1) 316. 1862.

3) Ebenda **75**. 340.

4) Z. f. Elektrochem. 1913, S. 161.

5) a. a. O. S. 165.

6) Kolloid-Z. **12** 285. 1913.

7) R. Ed. Liesegang, „Photochem. Studien“, Düsseldorf 1895, S. 28; auch Photogr. Archiv 1895, S. 177.

8) Kolloid-Z. **3**. 33, 135, 170. 1908.

9) Kolloid-Z. **11**. 184. 1912.

10) Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908.

11) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **7**. 99. 1910.

12) Außer der in Anm. 11 genannten Arbeit vgl. auch Lüppo-Cramer, „Kolloidchem. u. Photogr.“, 2. Aufl. Dresden 1921, S. 4 u. 5.

13) K. Schaum u. H. Lang, Kolloid-Z. **28**. 243. 1921; K. Schaum und Th. Marx, Kolloid-Z. **31**. 64. 1922.

14) Ausführlicheres über dichroitischen Schleier u. d. Pseudosolarisation findet man in meinem Buche: „Photogr. Probleme“, Halle 1907; ferner: Phot. Ind. 1915, S. 37; Kolloid-Z. **17**. 137. 1915.

15) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1915, Nr. 3; 1918, Nr. 28.

16) Diese Zeitschr. **23**. 229. 1925.

17) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1913, S. 1627; 1914, S. 542.

18) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1911, S. 353.

19) Phot. Ind. 1914, S. 542.

20) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1908, S. 159.

21) Eders Jahrb. 1912, S. 39; vgl. hierzu Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912, S. 121.

22) Photogr. Journal 1921.

23) Ebenda 1922.

Eingegangen am 28. März 1925.



Ein spektrales Weißlichtfilter.

Von

Helmut Naumann.

Mit 8 Figuren im Text.

Für die Ermittelung und Herstellung optisch zu benutzender Weißlichtfilter sind sehr viele Methoden und Rezepte angegeben worden. Diese Filter sollen für Betrachtungszwecke das Licht einer künstlichen Lichtquelle so verändern, daß das Auge den Eindruck von mittlerem Tageslicht hat. Dabei ist als „mittleres Tageslicht" die summierte Strahlung der Sonne und des blauen Himmels anzusehen, wie sie sich auf der Erde etwa in Meereshöhe findet; die Absorption in der Lufthülle ist also zu beachten. Man kann annehmen, daß weiße Wolken oder eine im Freien aufgestellte Gipsfläche dieses mittlere Tageslicht am besten wiedergeben.

Derartige Weißlichtfilter sind zu einem großen Teile dadurch ermittelt worden, daß in dem benutzten Kunstlicht das Verhältnis der Komponenten Rot, Grün, Blau so eingestellt wurde, wie man es im Tageslicht findet. Dabei ist über die spektrale Verteilung innerhalb dieser Komponenten nichts festgelegt, und deshalb wird dieses Filter für das an Tageslicht gewöhnte Auge zunächst nur Weiß auch bei Kunstlicht als Weiß wiedergeben. Weiterhin sieht man solche Farben richtig, deren Absorptionsband sich über das ganze Rot, Grün oder Blau erstreckt oder mit einem Absorptionsband der Filterfarbstoffe übereinstimmt. Im übrigen ist der gleiche Farbeneindruck wie bei Tageslicht nicht gewährleistet, besonders nicht bei selektiv absorbierenden, also sehr feurigen Farben oder gar bei monochromatischen Lichtern.[1])

Für die Untersuchung selektiver oder spektral zerlegter Lichter sind derartig beschaffene Filter also nicht mehr hinreichend, ja, sie können zu schweren Fehlern führen. Dafür muß das Filter für jede Spektralstelle innerhalb des zu benutzenden Gebietes richtig sein, aber nicht nur für die summierte Strahlung größerer Wellenlängenintervalle bis zu 100 $\mu\mu$. Dabei ergibt sich die Ausdehnung des insgesamt zu berücksichtigenden Spektralgebietes nach dem

---

[1]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **21.** 186 ff.

Zwecke des Filters. Für die sensitometrische Prüfung orthochromatischer Platten z. B. ist dieses Gebiet von 300 bis 600 $\mu\mu$ zu erstrecken, für panchromatisches Material üblicher Art aber bis 700 $\mu\mu$. Ein solches Filter, das das gesamte sichtbare Spektrum mit erfaßt, ist natürlich auch für visuelle Zwecke geeignet. Für derartige spektral richtige Filter sind ebenfalls einige Vorschriften veröffentlicht worden, die sich aber auf gefärbte Gläser mit recht ungenauen Angaben beziehen, schwer reproduzierbar sind und deshalb ihren Zweck nicht ganz erfüllen können. Durch Verlegung des Filters vor das Auge in Gestalt einer Brille — sofern das Filter nur für Betrachtungszwecke benutzt werden soll — ist jedoch die wirtschaftliche Möglichkeit gegeben, die Gläser exakt zu schleifen und sie an die geforderten Absorptionskurven näher anzupassen.[1]) Trotzdem ist man noch zu sehr von den Schwankungen der Glasschmelzen und der verhältnismäßig geringen Auswahl an farbigen Gläsern abhängig, so daß die Annäherung nur roh vorhanden ist.

Von einem derartigen Weißlichtfilter ist also zu fordern, daß es innerhalb des zu korrigierenden Wellenlängenbereichs das Energieverhältnis zweier beliebiger Wellenlängen im gefilterten Licht dem Verhältnis der gleichen Wellenlängen im Tageslicht gleich macht. Die Grundlage für die Dichtenkurve des Filters bildet also die Kenntnis der Energiekurven für beide Lichter oder wenigstens ihr Verhältnis. Experimentell ist es zu ermitteln, indem man die beiden Lichter im Spektralphotometer direkt oder indirekt, d. h. ohne oder mit Zuhilfenahme einer konstanten Bezugslichtquelle, gegeneinander ausphotometriert, und das dürfte bis jetzt der einzige, wenn auch mühselige Weg sein, ein brauchbares, einigermaßen genaues Ergebnis zu erhalten. Rechnerisch kann man die Dichtenkurve für das Weißlichtfilter ermitteln, wenn man die Lichtquelle sowohl als auch das Tageslicht als Strahlungen schwarzer Körper auffaßt. Das bedeutet einerseits eine große Vereinfachung der ganzen Ermittlungsweise, aber es muß eigentlich auch festgestellt werden, wie weit man sich mit dieser Annahme von der Wirklichkeit entfernt, also wie groß die dadurch entstehenden Fehler werden.

Da uns das Gebiet großer Wellenlängen bei hohen Temperaturen nicht interessiert, so genügt für die Rechnung die vereinfachte Strahlungsformel

[1]) Weiß, Über das Mustern von Farbstoffen bei künstl. Licht. Leipziger Monatsschrift f. Textilindustrie 1924, Heft 9.

$$E = C \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c}{\lambda T}}}. \tag{1}$$

Dabei soll E eine Beleuchtungsstärke auf einer Fläche, etwa einer zu prüfenden Platte, darstellen. Die Konstante C ergibt sich dann aus dem Abstand und der Größe der benutzten strahlenden Körper. Durch Logarithmieren folgt aus (1):

$$\log E = \log C - 5 \log \lambda - Mc \frac{1}{\lambda \cdot T}. \tag{2}$$

Das Bild dieser Funktion stellt die Kurve (T) der Figur 1 dar. Selbstverständlich gilt diese Formel auch für die höhere Tempe-

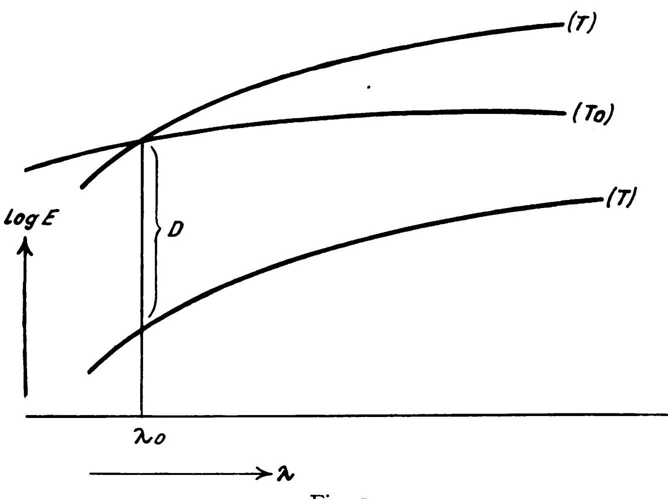


Fig. 1.

ratur T_0 unserer Bezugslichtquelle, deren Licht wir nachahmen wollen. Dafür erhalten wir die Kurve (T_0). Solange für beide Lichtquellen C gleich ist, kann natürlich mit Hilfe der Strahlungsquelle (T) auf keine Weise die Helligkeit der Strahlung (T_0) erreicht werden; auch nicht durch selektive Absorption in einem Filter. Wir müssen die Konstante $\log C$ der Strahlung (T) um den Betrag D vergrößern, so daß die Kurve (T) sich um den Betrag D hebt. Wir sehen nun, daß sich bei einer Wellenlänge λ_0 ein Schnittpunkt der Kurven (T) und (T_0) ergibt, und daß oberhalb dieses Schnittpunktes, d. h. nach längeren Wellen zu, die Möglichkeit besteht, mit Hilfe der selektiven Absorption eines Filters die Strahlung (T) in die Strahlung (T_0) überzuführen. Wir werden

dabei λ_0 so einsetzen, daß es mit der unteren Grenze des benutzten Gebietes zusammenfällt.

Die Höhendifferenz beider Kurven gibt uns den Logarithmus des Verhältnisses beider Beleuchtungsstärken; sie stellt gleichzeitig die Dichte d des gesuchten Filters dar. Wir erhalten dafür den Betrag

$$d = D - \frac{M \cdot c}{\lambda}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right). \tag{3}$$

D können wir aus der Tatsache ermitteln, daß für λ_0 die Helligkeit beider Strahlungen gleich ist. Wir erhalten aus dieser Beziehung

$$D = \frac{M \cdot c}{\lambda_0}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \tag{4}$$

so daß sich endgültig für die Filterdichte d ergibt

$$d = M \cdot c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda}\right). \tag{5}$$

Gleichung (5) zeigt, daß die Dichtenkurve für jedes Filter, welches die Strahlung eines schwarzen Körpers der eines anderen von anderer Temperatur angleichen soll, eine Hyperbel ist. Des weiteren ersehen wir daraus, daß die Verschiebung von λ_0 nach einem kürzeren λ_0' eine Hebung der Kurve um den Betrag

$$h = M \cdot c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\left(\frac{1}{\lambda_0'} - \frac{1}{\lambda_0}\right) \tag{6}$$

verlangt; das verursacht natürlich eine erhebliche Verringerung der Filtertransparenz, worüber wir noch zu handeln haben werden.

Weiterhin läßt sich leicht ermitteln, daß bei einer Änderung von T nach T' alle Dichten des Filters mit einem Faktor

$$f = \frac{\frac{T_0}{T'} - 1}{\frac{T_0}{T} - 1} \tag{7}$$

zu multiplizieren sind. Entsprechend erhält man für eine Änderung der Bezugstemperatur von T_0 nach T_0' den Faktor

$$g = \frac{\frac{T}{T_0'} - 1}{\frac{T}{T_0} - 1}. \tag{8}$$

Diese Formeln (7) und (8) sind sehr nützlich, um aus einem bekannten Weißlichtfilter die Dichten für ein anderes rasch zu ermitteln. Auf ihnen als theoretischer Grundlage läßt sich ein optisches Pyrometer konstruieren, bei dem eine konstant brennende Glühlampe benutzt wird. Ihre Strahlung wird durch ein Weißlichtfilter der zu messenden Strahlung angeglichen; als stetige Folge derartiger Filter wird aber ein verschiebbar angeordneter Keil benutzt, aus dessen Stellung die unbekannte Temperatur ermittelt werden kann. —

Nach den Messungen von Ives[1]) und anderen ist für die schwarze Temperatur des mittleren Tageslichts $T_0 = 5000^0$ abs. anzusetzen; einer normalen, luftleeren Metallfadenlampe entspricht etwa $T = 2200^0$. Setzt man diese Werte in Gleichung (5) ein, so

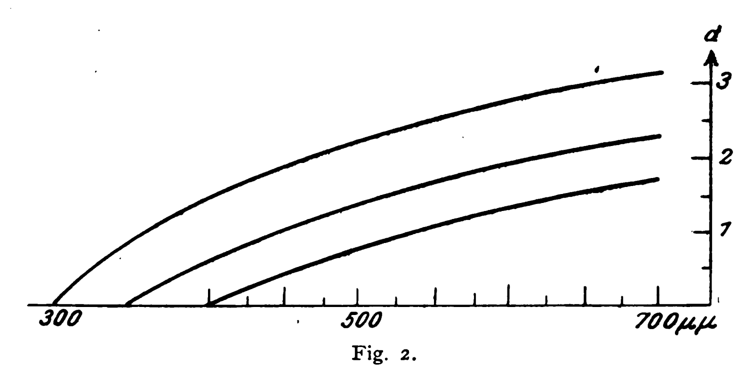


Fig. 2.

erhält man für $\lambda_0 = 300, 350, 400\ \mu\mu$ die in Figur 2 zu findenden Kurven. Ein solches Filter, das Metallfadenlicht in Tageslicht umsetzt, soll für die folgenden Ausführungen stets als Beispiel benutzt werden.

Für die optische Verwendung, d. h. bei Verwendung des Auges als lichtempfindliches Reagens, genügt es, wenn ein solches Filter das Gebiet von 400 bis 700 $\mu\mu$ berücksichtigt. Jenseits dieser Grenzen ist das Auge nur unter besonderen, selten eintretenden Verhältnissen praktisch genügend empfindlich. Für photographische Zwecke ist aber das Ultraviolett in weitgehendem Maße mit zu berücksichtigen. Wie weit man in dieser Richtung vorzudringen hat, ergibt sich aus Messungen von Miethe[2]), nach denen bei 298 $\mu\mu$ etwa das Tageslichtspektrum wegen der Ab-

---

[1]) Illuminating Engineering Society 1910, S. 446.

[2]) Berichte der Berliner Akademie 1909, S. 268.

sorption in der Luft auf der Erdoberfläche steil abbricht. Also ist durch $\lambda_0 = 300\ \mu\mu$ zugleich die unterste Grenze gegeben, die für photographische Zwecke ein Weißlichtfilter aufzuweisen hätte. Nun ist es aber bei der praktischen Herstellung des Filters durchaus nicht einfach, eine Absorptionskurve, die die Summenkurve einer Reihe von Farbstoffen darstellt, für das lange Gebiet von 300 bis 700 $\mu\mu$ an eine theoretisch geforderte Kurve anzupassen, und man wird jeden Umstand benutzen, der eine Verkürzung dieses Bereichs gestattet, was hier nur durch Heraufsetzen der Grenze λ_0 geschehen kann. Außerdem zeigt Formel (6), daß bei steigendem λ_0 die Filterdichte allgemein abnimmt; das kann für viele Arbeiten sehr erwünscht, ja ausschlaggebend sein.

Bei Filtern mit verhältnismäßig steiler Kurve, die also einen großen Temperatursprung zu bewältigen haben, bewirkt eine geringe Verschiebung von λ_0 bereits eine wesentliche Dichtenänderung des Filters, so daß es vorteilhaft sein kann, die Grenze λ_0 weiter heraufzusetzen, als es angesichts des zu berücksichtigenden Spektralintervalles eigentlich gestattet wäre. Dann ist für ein kurzes Grenzgebiet unterhalb λ_0 mit einer fehlerhaften Umwandlung des Kunstlichts zu rechnen. Wenn man den Anteil des Strahlungsgebietes unterhalb λ_0 an der Wirkung der Gesamtstrahlung auf das lichtempfindliche Reagens feststellen kann, dann kann man auch für eine vorgegebene Fehlergrenze ermitteln, wie weit man λ_0 nach längeren Wellenlängen verschieben kann, und welchen Transparenzgewinn das Filter erfährt.

Eine derartige Rechnung soll als Beispiel für den Anteil durchgeführt werden, den das Ultraviolett an der Bilderzeugung auf einer photographischen Platte hat, die bei Tageslicht belichtet werden soll.

Ist E die Beleuchtungsstärke und b die Energieempfindlichkeit der Platte für eine bestimmte Wellenlänge, in beliebigem Maße gemessen, dann ist $E \cdot b$ ein Maß für die Wirkung der auftretenden monochromatischen Strahlung, und $\int E \cdot b$ kann als die Wirkung eines Spektralbereichs angesetzt werden. Zwar ist es nicht erwiesen, ob sich die Energieempfindlichkeiten für die einzelnen Wellenlängen streng addieren, so wie es beim Auge ja der Fall ist, aber da innerhalb der praktisch angewandten Photographie eine Zufuhr auch andersfarbigen Lichtes eine Erhöhung der Dichte hervorbringt, so werden die Integrale mindestens der Größenordnung nach richtige Werte geben. Die Wirkung der ultravioletten

Strahlung unterhalb der Grenze λ_0 ist dann gegeben durch das Integral $\int_0^{\lambda_0} E \cdot b \cdot d\lambda$, und

$$v = \frac{\int_0^{\lambda_0} E \cdot b \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} E \cdot b \cdot d\lambda}$$

gibt uns das erwünschte Verhältnis. Die Werte für b entnehmen wir einer Arbeit von Leimbach.[1]) Dort ist für eine Reihe von Wellenlängen die Energie angegeben, die nötig ist, um eine bestimmte Schwärzung zu erzeugen; wir können den reziproken Wert dieser Energien als Empfindlichkeitsmaß b benutzen. Da in der zitierten Arbeit nachgewiesen wird, daß der Logarithmus der Energie proportional mit der Dichte wächst, die charakteristische Kurve also eine Gerade ist, so benutzen wir die Energie für eine beliebige Dichte, etwa $d = 1{,}5$. Leider gibt die Arbeit die Energiebeträge nur innerhalb des sichtbaren Spektrums an. Da für das Ultraviolett irgendwelche bindenden Empfindlichkeitsangaben nicht zur Hand sind, müssen wir uns leider mit einer Extrapolation der Leimbachschen Werte begnügen. Für die Chromo-Isolarplatte, die wir als durchschnittliche orthochromatische Platte ansehen können, gibt Leimbach folgende Zahlen an, bezogen auf die Dichte 1,5:

Tabelle 1.

$\lambda =$	675	625	575	530	493	463	440
$\log E$	4,820	4,578	2,382	2,253	1,950	1,476	1,360

Da die Integration tabellarisch durchgeführt werden soll, so wollen wir mit der Extrapolation zugleich die Interpolation der Zwischenwerte von 12 zu 12 $\mu\mu$ verbinden. Die Extrapolation ist unter der Annahme durchgeführt worden, daß der Logarithmus der Empfindlichkeit von dem bei 440 $\mu\mu$ gelegenen Maximum geradlinig abfällt und bei 200 $\mu\mu$ den Wert Null erreicht. Wir erhalten dann die Zahlen der Tabelle 2; ihnen sind die Logarithmen der b-Werte und dann diese selbst, malgenommen mit 10^5, angegliedert.

Auf Grund dieser Zahlen können wir das Verhältnis v für verschiedene λ_0 ermitteln. Die nötige Integration gibt die Tabelle 3.

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. 1909, 157ff.

Tabelle 2.

λ	$\log \frac{1}{b}$	$5 + \log b$	$b \cdot 10^5$
700	4,95	0,05	1
688	4,88	0,12	1
675	4,82	0,18	2
663	4,77	0,23	2
750	4,71	0,29	2
638	4,65	0,35	2
625	4,59	0,41	3
613	4,00	1,00	10
600	3,50	1,50	32
588	2,80	2,20	160
575	2,38	2,62	420
563	2,30	2,70	500
550	2,40	2,60	400
538	2,30	2,70	500
525	2,20	2,80	630
513	2,10	2,90	800
500	2,00	3,00	1000
488	1,70	3,30	2000
475	1,60	3,40	2500
463	1,48	3,52	3300
450	1,40	3,60	4000
438	1,36	3,64	4400
425	1,40	3,60	4000
413	1,50	3,50	3200
400	1,55	3,45	2800
388	1.60	3,40	2500
375	1,70	3,30	2000
363	1,90	3,10	1200
350	2,10	2,90	800
338	2,30	2,70	500
325	2,50	2,50	320
313	2,70	2,30	200
300	2,90	2,10	120

Sie enthält unter P die Teilintegrale von $\lambda = 300\ \mu\mu$ bis zu λ_0 einschließlich und unter v den Anteil der Wirksamkeit des Ultraviolettabschnittes an der Gesamtwirkung auf die Platte. E ist die Beleuchtungsstärke für 5000^0, wobei $C = 1$ angenommen wurde. Man sieht, daß das unterhalb $350\ \mu\mu$ ein verschwindender Betrag ist. Also können wir in unserem Beispiel $\lambda_0 = 350\ \mu\mu$ ansetzen; das bedeutet bei dem bereits erwähnten Filter $T = 2200^0$, $T_0 = 5000^0$ einen Transparenzgewinn um fast das Zehnfache gegenüber einem Filter mit $\lambda_0 = 300\ \mu\mu$, wogegen der Fehler von maximal $2\,^0/_0$ in der Abbildung eines weißen Lichtes nicht ins Gewicht fällt.

Als weiterer Umstand kommt hinzu, daß durch das Glas des Objektivs das Ultraviolett ebenfalls wesentlich geschwächt wird, und zwar so, daß bereits von $400\ \mu\mu$ ab das Licht durchaus nicht

Tabelle 3.

λ	$b \cdot 10^5$	$E \cdot 10^{-18}$	$E \cdot b \cdot 10^{-13}$	P	v
700	1	10,2	10		
688	1	10,3	10		
675	2	10,4	21		
663	2	10,5	21		
650	2	10,6	21		
638	2	10,7	21		
625	3	10,8	32		
613	10	10,9	100		
600	32	11,0	350		
588	160	11,1	1760		
575	420	11,1	4400		
563	500	11,1	5550		
550	400	11,0	4400		
538	500	10,9	5500		
525	630	10,7	6700		
513	800	10,6	8500		
500	1000	10,5	10500		
488	2000	10,3	20600		
475	2500	10,2	25500		
463	3300	10,0	33000		
450	4000	9,6	38400		
438	4400	9,1	40000		
425	4000	8,5	34800		
413	3200	8,1	26000		
400	2800	7,6	21000	67200	0,20
388	2500	7,1	18000	46200	0,14
375	2000	6,5	13000	28200	0,09
363	1200	5,9	7000	15200	0,05
350	800	5,2	4100	8200	0,02
338	500	4,5	2200	4110	0,01
325	320	3,7	1200	1900	0,01
313	200	2,6	520	710	0,00
300	120	1,6	190	190	0,00
	$E \cdot b \cdot 10^{-13} = 333300$				

mehr als schwarze Strahlung angesehen werden kann. Bei Objektiven mit dicken Flintglaslinsen trifft bereits bei 350 $\mu\mu$ kaum mehr ein merklicher Bestandteil auf die Platte, wie man sich auf Grund der Absorptionsmessungen von Krüß[1]) überzeugen kann.

Als Beispiel sei angenommen, daß ein Objektiv 10 mm Silikatflint *O* 919 und 20 mm Borosilikatkron *O* 144 enthalte. Dann sinkt das Verhältnis v für $\lambda_0 = 400\ \mu\mu$ von 20% auf knapp 10%, wie eine der vorigen ähnliche Rechnung ergibt. Wenn das Weißlichtfilter allein für die Prüfung von Platten verwendet werden soll, die durch derartige oder ähnliche Objektive exponiert werden sollen, dann kann man den Mangel des Aufnahmelichts an Ultraviolett im

[1]) Die Absorption des Ultravioletts in Jenaer Gläsern. Dissert. Jena 1903.

Weißlicht nachahmen, indem man die Filterdichte im Ultraviolett erhöht, und zwar so, daß die „Dichte“ des Objektivs der des Filters zuaddiert wird. In unserem Beispiel eines Weißlichtfilters für Metallfadenlampen mit $\lambda_0 = 350\,\mu\mu$ erhält dann die Filterkurve von 400 $\mu\mu$ abwärts einen etwa wagerechten Verlauf bei $d = 0{,}5$, es entsteht also die in Figur 3 angegebene Kurve. Es besteht nun einerseits die Möglichkeit, die gesamte Kurve um den Betrag der „Graudichte“ des Filters, hier also 0,5 zu senken, was einer Transparenzerhöhung des Filters gleichkäme. Figur 3 zeigt diese gesenkte Kurve gestrichelt. Andererseits gestattet die Erhöhung der Filterdichte im Ultraviolett die Verwendung von solchen Farbstoffen, die dort eine bedeutende Absorption aufweisen und eine Annäherung an die das Objektiv nicht berücksichtigende Kurve nicht ermöglichen. Für

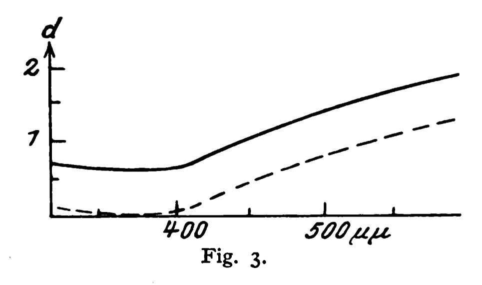


Fig. 3.

das Folgende soll eine Berücksichtigung der Absorption im Objektiv nicht angenommen werden. —

Es soll nun der praktischen Herstellung eines Weißlichtfilters aus Anilinfarbstoffen nähergetreten werden. Wir beschränken uns auf das Beispiel $T = 2200^0$, $T_0 = 5000^0$ und setzen in Einklang mit unseren Betrachtungen $\lambda_0 = 350\,\mu\mu$. Doch wollen wir diese Grenze nicht unbedingt einhalten; es soll nicht als Fehler gelten, wenn λ_0 sich etwas nach oben oder unten verschiebt. Wir werden bestrebt sein, das Filter möglichst transparent zu halten und werden für das Ultraviolett die Bedingung möglichst weitgehender Durchlässigkeit aufstellen. Begrenzend soll möglichst nur die Absorption in der Glasscheibe wirken, auf die das Filter gegossen wird.

Durch die Eigenschaften der vorhandenen Filterfarbstoffe sind der Herstellung des Filters erhebliche Schwierigkeiten entgegengesetzt. Etwa die Hälfte aller Farbstoffe scheidet wegen der zu hohen Dichte im Ultraviolett ohne weiteres aus; aus den übrigen ist etwa ein halbes Dutzend so zu kombinieren, daß sich die geforderte Kurve mit größter Annäherung ergibt.

Eine früher angegebene Methode, von den zu benutzenden Farbstoffen Keile zu gießen und mit deren Hilfe das Filter zu ermitteln, ist hier kaum brauchbar.[1]) Wir müßten eine ganze Reihe von Keilen herstellen und hintereinanderschalten; dann würden aber die Störungen durch Schlieren, Reflexionen usw. die Genauigkeit der Arbeit stark beeinträchtigen. Es ist auch fraglich, ob sich die große Zahl von Farbstoffen, in wäßriger Lösung gemischt und mit Gelatine eingetrocknet, optisch ebenso verhält wie dieselben Farbstoffe einzeln vergossen. Es wurde daher zunächst ein Filter gegossen, von dem ungefähre Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve anzunehmen war, und dann wurde unter Veränderung der Farbstoffdichten das Filter so lange erneuert, bis es allen spektralen Wünschen entsprach.

Die Deckung des Rot und Grün in der erforderlichen Dichte gelingt ohne erhebliche Schwierigkeiten, aber die geringen Dämpfungen im Blau und im sichtbaren Violett, vor allem aber die Füllung der Übergänge im Blaugrün und Gelb ist nicht ganz leicht. Als Grundstock für das Filter ist vorderhand Toluidinblau der gegebene Farbstoff, vor allem wegen seiner vollständigen Absorption des äußersten Rot. Leider steigt seine Dichte im Ultraviolett wieder erheblich an, und da auch die anderen verwendeten Stoffe, vor allem das Methylenblau, hier nicht absorptionsfrei sind, so erreicht die Gesamtdichte des Filters bei 350 $\mu\mu$ wieder Werte bis 1,3, was gar nicht wunschgemäß ist. Zur Absorption der kürzeren Wellenlängen dienen der Reihe nach Methylenblau, Kristallviolett, Filterviolett, Echtrot D, Rapidfilterrot I, Orange II und Tartrazin. Bei geschickter und sorgfältiger Wahl der Farbstoffdichten gelingt es dann, die Absorptionskurve des Filters bis auf $\pm$ 0,1 Dichteneinheiten an die geforderte Kurve anzunähern. Das entspricht einem Transparenzfehler von 20 $^0/_0$, aber der mittlere Fehler ist geringer.

Als Farbstoffe sind die von den Höchster Farbwerken chemisch rein für photographische Zwecke gelieferten benutzt worden.

Die Absorptionsmessungen wurden mit folgendem Spektralphotometer durchgeführt.

Die Grundlage bildete das Spektroskop *Sp* (Figur 4) mit dem Spalt S_1, der Kollimatorlinse L_1, dem Prisma P und dem Fernrohrobjektiv L_2. Das Okular O wurde bei den Messungen durch

[1]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **21.** 113ff.



den Spalt S_2 ersetzt, auf dem das Spektrum scharf abgebildet wurde. Er war längs einer Skala *Sk* verschiebbar; nach einer Eichung mit Quecksilberlicht wurde er nach dieser Skala auf die einzelnen Wellenlängen eingestellt. Gemessen wurde von 25 zu 25 $\mu\mu$. Als Lichtquelle diente die Nernstlampe *N*, deren Stift auf der Viereckblende *B* durch den Kondensor L_3 abgebildet wurde. Vor *B* befand sich der Graukeil *G*, dessen Stellung an einer Skala abzulesen war. Durch die Linse L_4 wurde das Lichtquellenbild in *B* auf den Spalt S_1 geworfen und gleichzeitig die Grenzlinie des in seiner oberen Hälfte vom Belag befreiten Spiegels *S* unter Berücksichtigung von L_1 in der Ebene von L_2 abgebildet. Dadurch

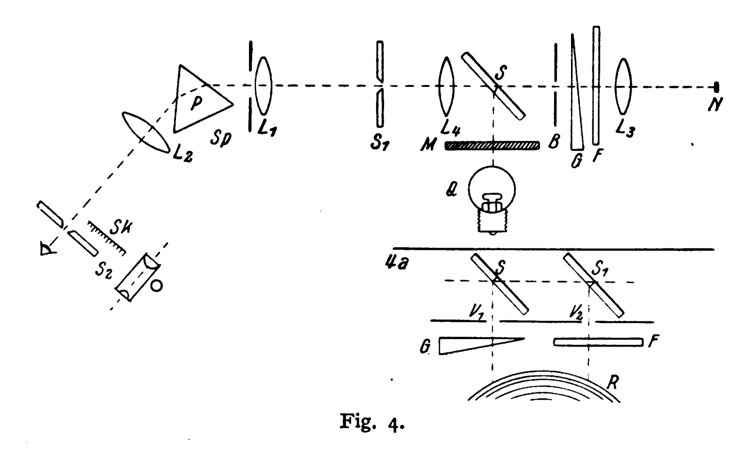


Fig. 4.

war erreicht, daß man in L_2 nie die Lichtquelle, sondern stets nur die Grenzlinie des Spiegels sah, die als Photometerkante diente. Der Spiegel war unter 45° aufgestellt; sein Belag reflektierte Licht von der diffus leuchtenden Milchglasscheibe *M* nach L_4. *M* erhielt ihr Licht von der Metallfadenlampe *Q*. Der ganze Apparat war von einem lichtdichten Gehäuse umgeben, außerdem war durch eingesetzte Blenden möglichst viel Nebenlicht beseitigt worden. Die Messungen geschahen nun so, daß durch Verschieben des Graukeils *G* Gleichheit der Lichter erreicht wurde; dann wurde das Filter *F* vor dem Keil aufgestellt und dieser so weit zurückgezogen, bis wieder Übereinstimmung herrschte. Durch dieses Verfahren wurden alle Reflexionen und andere Fehler des Apparates eliminiert. Sie konnten höchstens die Empfindlichkeit der Einstellung herabsetzen, die auf 0,05 Dichteneinheiten genau zu halten war. Es war dadurch auch möglich, mit zwei verschiedenen

Lichtquellen zu arbeiten, die von demselben Netz gespeist wurden. Trotzdem wurde eine Abhängigkeit der Keileinstellungen von größeren Spannungsschwankungen festgestellt. Da durch die zwei Ablesungen, die zu jeder Messung gehörten, die Unsicherheit auf 0,1 Dichteneinheit stieg, so konnte das Filter mit der benutzten Anordnung nicht wesentlich genauer an die geforderte Kurve angepaßt werden. Eine ähnliche Anordnung, die die Photometerkante möglichst früh in den Strahlengang einschaltet und nur ihr reelles Bild betrachtet, hat auch Ives[1]) angegeben.

Späterhin wurde die Anordnung nach Figur 4a abgeändert. Hinter dem Spiegel S wurde ein zweiter Spiegel S_1 aufgestellt, so daß beide Lichter von derselben Lichtquelle, einer Osram-Nitra-Lampe mit Milchglashülle R, entnommen werden konnten. Vor den Spiegeln befanden sich die Viereckshlenden V_1 und V_2; vor V_1 war der Graukeil verschiebbar angeordnet, vor V_2 wurde das auszumessende Filter aufgestellt. Die Nullstellung des Keils wurde mit einer rotierenden Sektorblende ermittelt, die an Stelle des Filters in den Strahlengang eingeschalten wurde; nach der Einstellung auf gleiche Helligkeit beider Felder wurde der Nullstrich dort angebracht, wo die dem Sektorausschnitt entsprechende Dichte des Keils stand. Da die Anordnung nur eine Lichtquelle besitzt, arbeitet sie einfacher, rascher und auch genauer.

Die Dichtenmessungen im angrenzenden Ultraviolett wurden photographisch mit einem Glasspektrographen besonderer Bauart durchgeführt, den eine spätere Veröffentlichung näher beschreiben wird. Er enthält nur leichte Kronglasoptik und ist so angelegt, daß das Licht möglichst kurze Glaswege durchläuft. Als Lichtquelle wurde eine Osram-Punktlicht-Wolframbogenlampe benutzt, die im Ultraviolett ein von breiten Banden durchzogenes, sonst ziemlich kontinuierliches Spektrum liefert; deshalb ist die Ausmessung der Aufnahmen ohne ein fremdes Orientierungsspektrum möglich. Auf die möglichst lichthoffrei gemachte Platte wurde zunächst ein Spektrum durch das Filter hindurch belichtet und darunter mit geometrisch abnehmender Belichtungszeit ungefilterte Spektra, die nur eine Glasscheibe passiert hatten, aufgenommen. Das Glas des Filters war also eliminiert worden. Mit Hilfe des Densigraphen wurde dann dasjenige ungefilterte Spektrum herausgesucht, dessen Dichte bei derselben Wellenlänge mit der des

[1]) Phys. Review **30**. 446. 1910.

Filterspektrums übereinstimmte. Zwischenwerte wurden geschätzt. Als Schwarzschildfaktor wurde für die benutzten Agfa-Extrarapidplatten 0,9 angenommen. Das erste Ergebnis dieser Arbeit war das Filter

Toluidinblau 1,20	Gramm pro Quadratmeter.
Methylenblau 0,20	
Filterviolett 0,10	
Echtrot D 0,10	
Rapidfilterrot I 0,16	
Orange II 0,08.	

Seine Absorptionskurve ist in Figur 5 im Vergleich zur rechnerisch ermittelten Kurve zu sehen; in dieser Form ist das Filter auch schon veröffentlicht.[1])

Es zeigte sich aber, daß das Filter nicht ganz einwandfrei

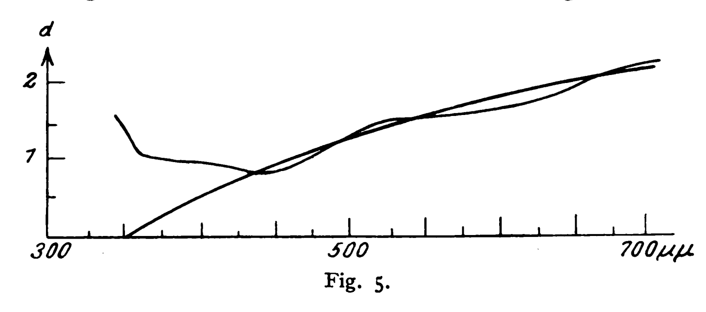


Fig. 5.

arbeitete und daß vor allem die große Ultraviolettdichte störte. Sie war dem Toluidinblau zuzuschreiben und nur zu beseitigen, wenn man diesen Farbstoff durch einen anderen ersetzte, der mit der Deckung des äußersten Rot eine große Transparenz für das Ultraviolett verband. Dieser Bedingung kommt, von 12 untersuchten Farbstoffen mit Endabsorption, Thioninblau/GO, Höchst, am nächsten. Figur 6 gibt über die Eigenschaften eines Filters Thioninblau 0,2 Aufschluß, verglichen mit Toluidinblau 1,0; beide Filter haben ungefähr dieselbe Farbe. Als ideal ist Thioninblau aber noch nicht zu bezeichnen. Seine Ultraviolettransparenz ist allerdings vorzüglich, aber sein Maximum im Rot ist nur schmal und läßt das äußerste Rot wieder durch, so daß das gleich zu beschreibende Filter für etwa 800 $\mu\mu$ nach ungefähren Messungen an Stelle der theoretischen Dichte 2 nur die Dichte 1 hat. Da aber für diese Strahlen weder das Auge noch die Platte wesentlich empfindlich

[1]) London, Photograph. Journal, Febr. 1925, S. 59.

sind, ist dieser Fehler geringfügiger als eine starke Abweichung im Violett, was die Platte ziemlich übel vermerken würde.

Weiter ist Thioninblau leider nicht als chemisch reiner Farbstoff herstellbar, sondern nur als Chlorzinkdoppelsalz. Nach einer

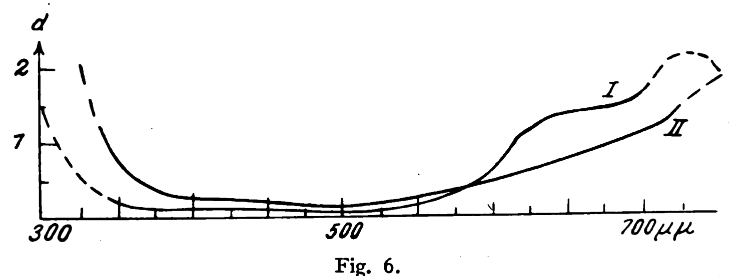


Fig. 6.
I Thioninblau 0,2. II Toluidinblau 1,0.

privaten Mitteilung der Höchster Farbwerke ist er aber in seiner Reinheit konstant lieferbar, und da er sich mit den anderen verwendeten Filterfarbstoffen verträgt, so steht seiner Verwendung nichts im Wege.

Die vom Toluidinblau abweichende Kurvenform verursacht natürlich eine vollständige Änderung des Rezeptes, das nun lautet

Thioninblau 0,18	Gramm pro Quadratmeter.
Methylenblau 0,08	
Kristallviolett 0,12	
Echtrot D 0,03	
Rapidfilterrot I 0,04	
Orange II 0,14	
Tartrazin 0,03	

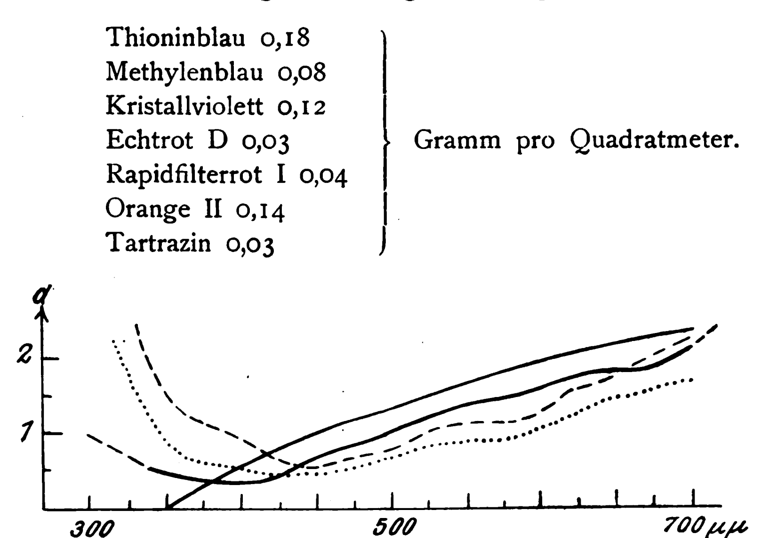


Fig. 7.

Figur 7 zeigt die Absorptionskurve des neuen Filters wieder im Vergleich zur theoretischen. Eingefügt sind die Kurven für das

Lifa-Weißlichtfilter (punktiert) und eines früher[1]) angegebenen Weißlichtfilters (gestrichelt).

Figur 8 zeigt die Spektren aller in dieser Arbeit erwähnten Weißlichtfilter, wie sie mit dem oben zitierten Spektrographen aufgenommen wurden. Zwischen zwei orientierenden Quecksilberspektren findet man 1. das endgültige Filter mit Thioninblau, 2. das Lifafilter, 3. das eben zitierte Filter, 4. das vorhin angegebene Toluidinblaufilter, 5. reines Glas.

Vergleicht man nun das von diesem Filter gelieferte Weißlicht seiner Färbung nach mit dem Tageslicht, so wird man keine volle

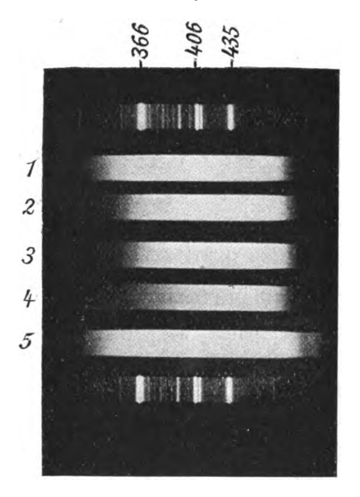


Fig. 8.

Übereinstimmung finden; das Filter erscheint etwas zu blau. Diese Differenz rührt einerseits davon her, daß weder das Tageslicht noch das Metallfadenlicht rein schwarze Strahlungen sind, insofern ist diese Abweichung eine vorauszusehende Folge unserer vereinfachenden Annahmen. Zum größeren Teil stammt sie aber von den Meßfehlern im Spektralphotometer her, dessen zum Teil geringe Helligkeit nicht die Meßgenauigkeit zuläßt, wie sie beim Vergleich der unzerlegten Lichter ohne weiteres zu erreichen ist. Dazu kommen auch noch die allerdings geringen Fehler des Graukeils, der nicht als absolut grau bezeichnet werden kann; da er in einem großen Dichtenintervall benutzt wird, so machen sich seine selektiven Eigenheiten immerhin bemerkbar. Daß diese Differenzen

---

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **21**. 116ff. 1922.

nur die Größenordnung der Meßfehler haben, erkennt man aus folgendem. Setzt man, um den Blaustich zu vermindern, die Thioninblaumenge von 0,18 auf 0,17 herab, dann schlägt der Blaustich in einen intensiven Rotstich um; aus Figur 6 kann man aber entnehmen, daß diese Farbstoffänderung um 0,01 nur für das Maximum der Thioninblaudichte eine Änderung um 0,1 Dichteneinheiten verursacht, für andere Spektralgebiete noch weniger. Von dieser Größe sind aber die Meßfehler des Spektralphotometers, und deshalb sind solche Abweichungen ohne weiteres zu erwarten. Es machen sich also noch einige „Farbstichkorrektionen“ an dem Filter nötig, die man am einfachsten mit dem loc. cit.[1]) beschriebenen Apparat kontrolliert; weder die optisch noch die photographisch ermittelte Kurve werden dadurch aber meßbar verändert, so daß Messungen in dieser Hinsicht keinen Zweck haben.

Tatsächlich genügt es zur befriedigenden Beseitigung dieses Farbstiches, wenn man die Thioninblaumenge von 0,18 auf 0,175 herabsetzt; die anderen Farbstoffmengen bleiben erhalten. —

Herrn Prof. Dr. Luther, Dresden, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise zu großem Dank verpflichtet. —

Eingegangen am 20. April 1925.

Über photochemische Potentialänderungen.

Von

Karl Schaum und Walter Schleußner.

Mit 1 Figur im Text.

Den an einer umkehrbaren Elektrode bei der Temperatur T herrschenden Potentialsprung kann man bekanntlich durch die Formel

$$E = KT \log \frac{\varphi(C)}{\varphi(\mathfrak{C})}$$

ausdrücken, worin $\varphi(C)$ den von der van't Hoffschen Reaktionsisochore geforderten Ausdruck aus den Konzentrationswerten, $\varphi(\mathfrak{C})$ den entsprechenden aus den Gleichgewichtskonzentrationen für den elektromotorisch wirksamen Elektrodenvorgang (bei denen $E = 0$

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **21.** 116ff. 1922.

sein würde) bedeutet. Wird durch Belichtung einer (oder mehrere) dieser Konzentrationswerte geändert, so tritt eine photochemische Potentialänderung auf, die — wie aus einigen im folgenden angeführten Beispielen hervorgeht — auf katalytischen oder auf umkehrbaren Lichtvorgängen in dem betreffenden System beruhen kann.

A. Änderung von *C*-Werten.

I. Durch katalytische Lichtwirkungen. Beispiel: Die katalytische Lichtreaktion

$$2\,Hg^{++} + (COO)_2^{--} \rightarrow 2\,Hg^{+} + 2\,CO_2$$

bedingt infolge der Konzentrationsänderung der Hg^{++}-Ionen (bei $[Hg^{+}]$ = konst.) eine Abnahme des Oxydationspotentials. Nach Verdunkelung bleibt das Potential auf seinem Wert, falls nicht sekundäre Vorgänge (Autoxydationen oder dergl.) eine Pseudoreversibilität bewirken (1).

II. Durch umkehrbare Lichtwirkungen. Beispiel: Die umkehrbare Lichtreaktion

$$Fe^{++} + Hg^{++} \underset{D}{\overset{L}{\rightleftharpoons}} Fe^{+++} + Hg^{+}$$

bedingt infolge der Konzentrationsänderung der Fe^{+++}-Ionen usw. eine Zunahme des Oxydationspotentials (2). Hierher kann man wohl auch die lichtempfindlichen Elektroden mit festen Oxyden, Halogeniden u. a. rechnen; die Lichtreaktion

$$2\,AgCl \underset{D}{\overset{L}{\rightleftharpoons}} 2\,Ag + Cl_2$$

bedingt das Auftreten eines starken Oxydationspotentials. (3) Nach Verdunkelung strebt in diesen Fällen das Potential seinem ursprünglichen Wert, dem „Dunkelpotential“, zu.

B. Änderung von $\mathfrak{C}$-Werten. Eigentlicher Becquerel-Effekt (B.-E.) (4).

Die photoaktiven Molekeln bzw. Ionen werden durch Energieaufnahme entsprechend dem Schema

$$A_D + h\nu \rightarrow A_L$$

in einen höheren „Bohr“zustand gebracht, der sich in einer Änderung des $\mathfrak{C}_A$-Wertes äußert, somit das Potential ändert. Nach

Verdunkelung stellt sich das ursprüngliche Dunkelpotential wieder her. Beispiel:

$$\overset{VI+}{U_D} \underset{D}{\overset{L}{\rightleftharpoons}} \overset{VI+}{U_L}\,.$$

Den „Bohr"zustand $\overset{VI+}{U_L}$ hat E. Baur (5) durch chemische Wirkungen nachweisen können.

Der eigentliche B.-E. bietet eine gewisse Aussicht, bei der Prüfung des Einsteinschen Äquivalenztheorems verwendbar zu sein; es erscheint demnach wichtig, im Einzelfalle genau entscheiden zu können, ob er durch andere Vorgänge überlagert bzw. überhaupt nur vorgetäuscht wird.

Gibt es nun ein scharfes Kriterium zur Erkennung des eigentlichen B.-E.? Eine Erholung im Dunkelintervall ist, wie wir oben sahen, auch in anderen Fällen möglich bzw. notwendig; allerdings sollte man beim B.-E. eine der Einstellungsgeschwindigkeit der Elektrode entsprechende Erholungsgeschwindigkeit erwarten, da das Abklingen des „Bohr"zustandes fast momentan erfolgt; im allgemeinen sind aber die Erholungszeiten recht groß.

Ist in der Lösung ein Fremdstoff enthalten, der im Licht mit einer der (immer vorhandenen) beiden Oxydationsstufen reagiert, so wird eine Potentialänderung entsprechenden Vorzeichens erfolgen; ist der Lichtvorgang völlig irreversibel und sind auch sonstige Dunkelreaktionen, wie Autoxydationen, ausgeschlossen, so tritt keinerlei Erholung von diesem Vorgang ein; aus dauernden mit der Vorbelichtung sich zunächst steigernden Änderungen des Dunkelpotentials wird man daher auf die Anwesenheit solcher Stoffe schließen können. Wir haben diese Verhältnisse an verschiedenen, den B.-E. liefernden Lösungen geprüft: an einer Lösung von 0,025 m $V_2(SO_4)_5$, 0,05 m $VOSO_4$, 1,0 m H_2SO_4) fanden wir bei 7—32 $^1/_2$ stündiger Belichtung mittels Bogenlichtes (Leitz-Liliputlampe mit kugelförmigem Wasserkondensor) nach einer kleinen anfänglichen Erhöhung des Dunkelpotentials keine weitere Veränderung desselben, aber bemerkenswerterweise eine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit; bei einem Gemisch von 0,05 m UO_2SO_4, 0,05 m $U(SO_4)_2$ blieben das Dunkelpotential und die Empfindlichkeit bei Belichtungen bis zu 4 Wochen im Tageslicht (vielfach in der Sonne) völlig konstant. Eine ausschlaggebende Rolle spielen demnach beim B.-E. Fremdstoffe von der oben gedachten Wirkungsweise offenbar nicht, wohl aber können sie sekundäre Folgeerscheinungen hervorbringen; sie



können zunächst die Empfindlichkeit verringern, wie aus der zuerst angeführten Versuchsreihe hervorgeht; unter Umständen kann eine derartige Wirkung zu völliger Unterdrückung des B.-E., sogar zur Umkehr seines Vorzeichens führen; so konnten wir an Lösungen von $V_2(SO_4)_3$ (+ H_2S; s. u.), die meist einen ausgezeichneten positiven Effekt geben, beobachten, daß er an gewissen Elektroden ausblieb oder negativ war, die offenbar irgendwelche schwer zu beseitigende, überaus wirksame Verunreinigungen enthielten. Daß umgekehrt Fremdstoffe den B.-E. erhöhen, zeigen die schon angedeuteten Versuche an Lösungen von 0,045 m $V_2(SO_4)_3$, 0,90 m H_2SO_4 unter Zusatz

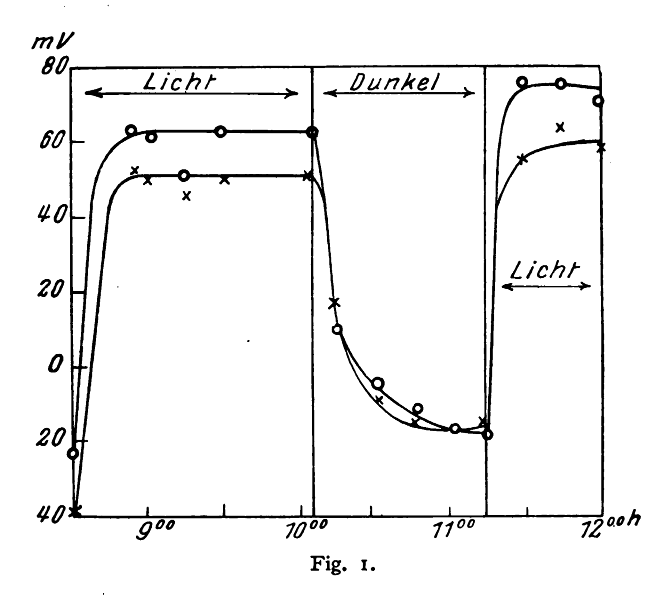


Fig. 1.

geringer H_2S-Mengen (9,1 g $Na_2S \cdot 9$ aq. in 100 ccm); an zwei Elektroden erhielten wir die in der Figur dargestellten Resultate, also ein dem B.-E. entsprechendes Bild, trotz der erkennbaren irreversiblen S-Abscheidung, die durch geringe sich bildende Mengen von $VOSO_4$ bewirkt wird; H_2S-freie Lösungen gaben nur sehr schlechte Einstellung.

Natürlich wird an H_2S-haltigen Systemen durch lange Belichtung das Dunkelpotential im oben besprochenen Sinne geändert, wie wir feststellen konnten (bei den Versuchen der Figur war im Dunkelintervall die Erholung noch nicht vollständig).

Da der B.-E. mit der event. durch die Bestrahlung bewirkten thermischen Potentialänderung konkurriert, muß bei den Messungen

auf möglichste Temperaturkonstanz geachtet werden; mitunter, z. B. bei $V_2(SO_4)_5$ + $VOSO_4$-Lösungen, ist der Temperaturkoeffizient negativ, also dem B.-E. entgegengerichtet.

Bezüglich des Verhaltens der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Vanadiums sei folgendes angeführt. Die (fast) reinen Lösungen eines bestimmten Salzes zeigen meist schlechte Einstellung, unsichere und kaum reproduzierbare Effekte. Mischung zweier Wertigkeitsstufen sowie Zusatz reaktionsfähiger Fremdstoffe bewirkt oft eindeutiges Verhalten. Folgende Zusammenstellung gibt die wichtigsten Beobachtungen wieder:

V^{V}-sulfat gibt + B.-E. bei schlechter Einstellung.
V^{V} + V^{IV}-sulfat gibt + B.-E. bei guter Einstellung.
V^{IV}-sulfat gibt meist +, bisweilen keinen, manchmal — B.-E.
V^{IV} + V^{III}-sulfat gibt keine reproduzierbaren Werte.
V^{IV}-sulfat + $(COOH)_2$ gibt — Effekt (Fall *A* überdeckt den B.-E)
V^{III}-sulfat + H_2S gibt bei guter Einstellung und Reproduzierbarkeit + B.-E.
(V^{II}-sulfat gibt an Pt H_2-Entwicklung.)

Während in den bisher besprochenen Fällen die dem B.-E. sich überlagernde photochemische Reaktion (insofern eine solche vorlag) zu den katalytischen gehörte, handelt es sich im folgenden Beispiel um einen umkehrbaren Lichtvorgang, der sowohl hinsichtlich seiner event. Konkurrenz mit dem B.-E. wie auch im Hinblick auf das Problem des „Lichtakkumulators" wichtig erschien. Die umkehrbare Lichtreaktion ist der von N. Sasaki (6) untersuchte Vorgang

$$2\,Fe^{++} + J_2 \underset{D}{\overset{L}{\rightleftharpoons}} 2\,Fe^{+++} + 2\,J^- .$$

Die Versuchsmischung bestand aus gleichen Volumina folgender Lösungen: I. 0,04 m Ferriammonsulfat, 0,92 m Ammoniumsulfat, 0,05 m H_2SO_4. II. 0,09 m Kaliumjodid. Das Potential stellte sich etwa nach 24 Stunden ein; 1 $^1/_4$ stündige Belichtung bewirkte — Effekt; im Dunkelintervall wurde ein um 9 Millivolt gegenüber dem Anfangspotential höherer Endwert erhalten; die Lichtempfindlichkeit hatte zugenommen. Dunkelpotential und Empfindlichkeit blieben nun konstant. Hier überwiegt die umkehrbare Lichtreaktion offenbar den B.-E.

Da nach Sasaki Temperaturerhöhung das Dunkelgleichgewicht zugunsten der linken Gleichungsseite verschiebt, war durch Erwärmen

im Dunkeln ein + Effekt zu erwarten, dessen Temperaturkoeffizient nach unseren Versuchen 0,0008 V pro 1° ist.

Kombiniert man eine belichtete Elektrode mit einer verdunkelten, so fließt ein Strom von der letzteren zur ersteren, der rasch an Intensität zunimmt, nach kurzer Zeit konstant ist und dann allmählich auf 0 sinkt; bei einem inneren Widerstand von 33 Ω in der Zelle (Küvette mit Diaphragma, Flüssigkeitsmenge etwa 10 ccm) und einem äußeren von 315 Ω betrug die Stromstärke während ungefähr $1\,{}^1/_2$ Stunden $4 \cdot 10^{-5}$ Ampere. Bleibt die Zelle nach Abfall der Gesamtspannung auf 0 längere Zeit im Dunkeln, so erweist sich nach Einstellung des Dunkelgleichgewichts auf beiden Seiten infolge der eingetretenen Konzentrationsverschiebungen die vorher belichtete Elektrode als stärker positiv, so daß nun ein umgekehrt gerichteter Dunkelstrom das System auf seinen Anfangszustand bringt (7).

Anmerkungen.

1) s. z. B. K. Schaum, Eders Jahrb. 1902. 128.

2) Chr. Winther, Z. f. Elektroch. **18.** 138. 1912; s. auch J. Lifschitz und Ch. L. Joffé, Z. phys. Chem. **97.** 426. 1920.

3) s. bes. H. Luggin, Z. phys. Chem. **14.** 381. 1894; **23.** 577. 1897; G. Athanasiu, C. R. **180.** 587. 1925.

4. Lit. s. bei T. Swensson, Arkiv f. Kemi **7.** Nr. 19. 1919; J. Lifschitz, Chem. Weekblad **19.** 21. 1922; Z. phys. Chem. **97.** 426. 1921; ferner in den Arbeiten von E. Baur und seinen Schülern.

5) E. Baur, Z. phys. Chem. **80.** 641. 1912; Z. f. Elektr. **25.** 102. 1919; **29.** 105. 1923; Helv. acta I. 186. 1918.

6) N. Sasaki, Z. anorg. Chem. **122.** 61. 1922; s. auch E. K. Rideal und E. G. Williams, J. Chem. Soc. London **127.** 258. 1925.

7) Näheres v. W. Schleußner, Gießener Diss. 1923.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, Mai 1925.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Metzger & Wittig, Leipzig.

XXIII. Band. Heft 11.

ZEITSCHRIFT
für
wissenschaftliche Photographie
Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen



1925

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.— bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 24.40, im Ausland Rm. 24.80.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Seite

Kuno Behner, Über das Bogenspektrum des Titans von $\lambda = 7496$ bis $\lambda = 2273$. Mit 2 Figuren im Text 325

Fritz Holland, Messungen von „negativen" Sauerstoffbanden im sichtbaren Spektralgebiet. Mit 1 Figur im Text 342

H. Stammreich und H. Thüring, Untersuchungen über die Wirkung von Desensibilisatoren auf sensibilisierte Platten 363

Lüppo-Cramer, Zur Kenntnis des Entwicklungsvorganges 368

J. M. Eder, Zur Solarisation der photographischen Platte. Mit 4 Figuren im Text 377

J. M. Eder, Magnesiumlicht für Sensitometrie photographischer Platten. Mit 1 Figur im Text 383

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIII. Band. 1925. Heft 11.

Über das Bogenspektrum des Titans von $\lambda = 7496$ bis $\lambda = 2273$.

Von

Kuno Behner.

Mit 2 Figuren im Text.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die vorliegende Untersuchung enthält eine neue Ausmessung des Bogenspektrums des Titans im Anschluß an das internationale System, welche mit Rücksicht auf die Bedeutung dieses Spektrums von Wichtigkeit erscheint. Sie ist bereits 1914 begonnen und 1919 beendet worden; die Zeitverhältnisse waren die Ursache, daß erst jetzt an den Druck gedacht werden konnte. Indem ich hiermit einen Auszug aus der Originalarbeit der Öffentlichkeit übergebe, habe ich dabei gleichzeitig noch kurz auf die seit 1919 erschienene Literatur Bezug nehmen können, die wegen des Auffindens von Gesetzmäßigkeiten im Titanspektrum wichtig ist, ohne jedoch selbst näher auf diese Fragen einzugehen. Im übrigen verweise ich für alle Einzelheiten auf das ausführliche Manuskript, das bei der Universitätsbibliothek in Münster und im Physikalischen Institut in Bonn eingesehen werden kann. Ausführliche Literaturangaben gibt die im Erscheinen begriffene Fortsetzung des „Handbuchs der Spektroskopie“.

Das Spektrum wurde unter Benutzung von Titansulfat und unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln nach der bewährten Methode des Bonner Instituts an einem der dortigen großen Konkavgitter in 2. und 1. Ordnung photographiert und zwar, um die störenden Kohlebanden zu vermeiden, im Bogen zwischen Kupferstäben. Infolge der besonderen Zeitverhältnisse wurde das in Bonn hergestellte Plattenmaterial im Jahre 1919 im Physikalischen Institut zu Münster mit der dortigen Teilmaschine ausgemessen und weiter verarbeitet. Bei der Ausmessung ergaben u. a. die zahl-

reichen mitgemessenen Linien der Verunreinigungen, besonders des Kupfers, für die schon neue Untersuchungen vorliegen, eine dauernde Kontrolle der Genauigkeit.

Der Wert der Messungen hängt in erster Linie von der Beschaffenheit und Homogenität der benutzten Normalen ab. Ich verwandte außer den internationalen Normalen, welche z. T. noch in großen Abständen liegen, die durch Interferometermessungen gefundenen Werte von Burns, Meggers und Merrill (1), im langwelligen Teil die Interferometerwerte von Burns (2) und im ultravioletten Bereich die Gittermessungen von Pickhan (3) u. Burns (4), welche verläßlicher sind als die alten Interferometerwerte von Fabry und Buisson. Dabei wurden solche Linien, bei denen in den Messungsreihen der verschiedenen Beobachter größere Differenzen auftreten, nach Möglichkeit unbenutzt gelassen. Die genauen Werte der sämtlichen verwandten Normalen können in der Originalarbeit eingesehen werden.

Die Genauigkeit meiner Messungen bewegt sich im Rahmen des augenblicklich Erreichbaren. Fast alle Linien wurden, mit Ausnahme von wenigen schwächeren, mindestens viermal auf verschiedenen Platten gemessen. Die Einzelwerte schwanken in den meisten Fällen um höchstens 4 Tausendstel, so daß der mittlere Fehler des Mittelwertes selten mehr als 0,002 A.-E. beträgt.

In der folgenden Tabelle finden sich hinter den Wellenlängen die Intensitätsangaben. Von den Abkürzungen bedeuten u = unscharf, U = sehr unscharf, r = umgekehrt, ur = unscharf nach rot und ff 1, ff 2,.. fg 1,... die Gruppen der Multiplets nach C. C. Kiess und H. K. Kiess. (17)

Tabelle der Wellenlängen.

7496,138	1		7263,442	1 u		7039,336	5
89,645	2		53,777	1		38,835	2 u
40,635	2		51,723	5	fd 10	35,915	1
7366,606	1	k 11	49,329	1		11,058	2
64,140	3	ff 9	44,861	5	fd 10	08,415	2
57,764	3	ff 9	16,212	3	k 9	04,656	2
52,169	1		09,463	6	fd 10	6958,537	1
44,739	3	ff 9	7189,900	3		23,079	1
18,411	2		88,585	1	fd 10	13,253	2
15,561	1		71,531	1		6873,916	1
07,158	2		67,133	1		72,316	1
7299,708	1	ff 9	38,957	1	fd 10	61,471	5
81,268	1		7072,053	1		60,392	1
73,767	1		69,112	1		55,728	1 u
69,256	1 u		53,069	1		44,641	1
66,318	1 u		50,726	3		43,694	1

Tabelle der Wellenlängen (Fortsetzung).

6841,388	1		5988,557	1		5585,676	2 u	
6743,165	3		78,533	7		84,128	1 u	
16,700	1		76,790	1		83,093	2	
6677,181	1		70,323	1		81,401	1	
6599,130	5		69,848	1		80,254	1	
75,191	1 u		65,820	7		73,117	1	
56,091	5	ff 10	61,132	1 u		70,509	1	
54,265	5	ff 10	53,156	7		65,469	5	
46,305	6	ff 10	49,985	1 u		64,628	1	
44,107	1		41,748	5	pd 2	53,328	1	
43,143	1		37,815	3	pd 2	50,957	1	
17,713	1		32,133	5		44,140	1	
08,140	2	ff 10	22,102	4	pd 2	43,980	1	
6497,693	2	ff 10	18,544	3	k 9	41,874	1	
75,665	1		03,316	2		38,731	1	
67,465	1		5899,290	7	pd 2	37,520	2	
19,080	1		88,681	1 u		37,310	2	
6366,372	3	fd 11	80,264	3	k 9	33,303	2	
36,128	3	fd 11	66,436	7	pd 2	32,971	2	
30,357	1		52,331	1		30,494	3	
27,628	1		38,551	1		18,202	1	
18,074	2	fd 11	32,678	1 u		14,543	6	fd 12
12,270	4	fg 5	28,426	1 u		14,344	6	fd 12
03,790	4	fg 5	23,697	2		12,532	6	fd 12
6295,219	1		04,359	1 u		11,791	3	
61,116	8	fg 5	5789,867	2 u		03,900	5	
58,731	8	fg 5	86,017	3 u		5495,402	2	
58,135	8	fg 5	80,773	3		90,851	1	
40,363	1		74,448	1 u		90,154	5	k 4
35,339	2		74,054	3 U		88,231	4 u	
27,661	2 u		66,317	2		85,454	1 u	
21,587	1		62,276	2 U		84,103	1	
21,367	3		56,871	2		81,870	4	fd 12
20,522	5		52,838	2 u		81,453	4 u	
20,004	1		41,216	2		77,731	4	
15,284	6		39,985	3		74,465	3 u	
6189,282	1		39,480	4		74,230	4	
86,155	1		20,463	3		73,545	2	
84,489	1		16,476	3		73,432	2	
58,559	1 u		15,120	4		72,698	3	k 4
49,744	2		13,911	3		72,354	2 u	
46,233	3		11,874	3		71,198	4	fd 12
38,432	1		08,234	3		60,503	4	k 1
26,227	5	ps 1	02,687	4		53,644	3	
19,022	3		5689,474	5		51,985	2 u	
6098,708	6		79,942	3 u		49,150	3 u	k 4
92,827	5		75,427	5		48,906	3 u	
91,192	7		62,927	3		46,627	3	k 1
85,242	6	ps 1	62,161	5		40,467	1 u	
64,643	5	ps 1	48,587	4		39,046	1 u	fd 12
19,980	1 u		44,137	5		38,307	2	
18,423	1		42,794	1		36,717	2	
13,460	1 u		41,674	1		29,145	4	
12,719	1		20,223	1		26,257	3	k 1
5999,665	4		17,609	1		19,205	1	
98,967	2		12,678	1		18,798	1	
95,996	1		5594,490	1		09,614	4	
95,626	1		89,716	1 u		04,025	3	

Tabelle der Wellenlängen (Fortsetzung).

5397,077	4	
96,600	2	k 1
89,997	3	
89,180	2	
69,643	3	
66,646	2	
51,100	3	
41,503	2	
38,313	1	
36,794	2	
00,024	1	
5298,424	4	
97,252	5	
95,783	4	pd 3
88,806	2	
84,375	2	pd 3
83,449	4	
82,379	3	pd 3
65,978	5	
63,505	2	
60,004	2	
55,826	2	
52,102	2	ff 1
50,903	1	
47,311	2 u	
46,576	2	
46,139	2	
38,578	3	
26,552	1	
24,952	3	
24,556	2	
23,317	4	
23,634	2	
22,684	2	
19,702	4	ff 1
12,275	2 u	
10,391	6	ff 1
06,091	2	
01,094	2	
5194,040	2	
92,966	6	ff 1
88,693	2	
73,743	6	ff 1
54,097	2	
52,192	4	ff 1
47,481	4	ff 1
45,467	4	
32,966	2	
29,150	2	
20,420	4	fd 13
13,447	4	fd 13
09,435	1	
5087,064	4	
85,342	2 u	fd 13
71,480	3	fg 6
69,349	2 u	
65,997	3	fg 6
64,653	5	fd 1
5064,115	2	
62,106	3	
52,876	3	
45,415	2	f 1
44,263	1	
43,590	3	f 1
40,613	2	f 1
39,958	6	fd 1
38,409	6	fg 6
36,472	6	fg 6
35,912	6	fg 6
25,584	6	
24,848	6	f 1
22,869	6	f 1
20,028	6	f 1
16,161	6	f 1
14,239	10	fd 1 f 1
13,301	6	
09,651	4	fd 1
07,215	8	f 1
01,010	4	
4999,511	8	f 1
97,101	3	fd 1
91,060	9	f 1
89,156	4	
81,733	9	f 1
78,208	4	
77,753	3	
75,351	4	
73,053	3	
68,590	3	
64,743	3	
48,188	1	
41,571	1	
38,283	1	
37,727	2	
28,332	3	
26,148	1	fd 18
25,394	2	
21,762	2	
19,859	2	
15,209	3	fd 18
13,621	4	
4899,908	6	
93,500	1	
93,054	1	
85,084	6	
82,339	2	
80,911	2	
70,136	6	
68,266	5	
64,181	2	
56,019	6	
48,460	4	
43,982	1 u	
40,881	5	
36,129	2	
27,565	2	
4825,596	2	
25,456	1	
20,417	5	
19,038	1 u	
12,243	2	
11,081	2 u	
08,540	3 u	
05,431	4	
05,094	2	
4799,806	4	
97,987	2	
96,219	3	
92,497	4	
81,722	3	k 7
78,263	3	
71,107	2	k 7
69,772	2	
66,329	2	
63,904	1	
59,280	7	
58,915	2	k 7
58,129	7	
47,678	3	
47,259	1	pd 4
42,795	5	
42,112	2	
34,671	2	
33,421	3	
31,171	3	
23,170	4	pd 4
22,612	4	pd 4
15,297	3	fg 1
10,192	5	pd 4
4698,771	8	pd 4
96,948	3	
93,670	3	fg 1
91,338	7	pd 4
90,799	2	
88,393	2	
86,913	2	
85,024	2	
84,495	2	
81,912	8	fg 1
77,499	2	
76,978	2 u	
75,122	4	
68,363	1	k 8
67,595	7	fg 1
64,492	2	
59,577	2	
57,212	2	
56,469	6	fg 1
56,051	2	p 3
55,701	2	
53,385	1 u	
50,021	4	p 3
48,042	1 u	
45,200	4	p 3

Tabelle der Wellenlängen (Fortsetzung).

4640,431	1		4511,179	3		4417,285	4	
39,948	4	p 3	09,743	1		16,544	2	p d 5
39,668	4	p 3	08,283	1		15,592	1	
39,370	4	p 3	08,048	1		14,109	1 u	
37,879	3		06,363	2		12,435	1	
37,204	1		03,791	3		11,074	1	
36,282	1		01,285	6		05,698	1	p d 5
35,545	2		4497,746	2		04,917	3	
34,880	2		96,156	6	p 2	04,410	2	p d 5
34,748	2		95,021	2		04,289	4	p d 5
29,346	4	p 3	92,556	2		00,595	1	
23,107	6	p 3	89,100	5	p 2	4399,781	3	
19,530	1		88,318	1 u		95,853	1	
17,279	7	p 3	85,097	1 u		95,046	5	
14,204	2 ur		82,703	4	f f 12	94,077	1	
09,368	2 u		81,273	6	p 2	93,929	4	
4599,239	4		80,598	4	p 2	91,034	1 u	
89,958	3		79,715	4	p 2	88,556	1 u	
85,847	3		74,862	4	f f 12	86,856	1	
71,986	5		71,250	5	p 2	75,435	1	
70,919	3		70,869	2		74,824	1	
64,224	1	f f 11	68,508	6		72,392	3	
63,770	5		65,819	5	p 2	69,696	3	
63,439	2		64,461	2		68,958	1	
62,640	3		63,549	3		61,149	1	
59,933	3	f f 11	63,383	1		60,509	4	
58,533	2		62,094	2 u		55,320	1	
58,124	2		57,449	6	f f 12	54,079	2	
57,871	2		55,336	6	f f 12	50,859	1	
55,499	7	f 2	53,712	5		46,619	1	
55,102	2		53,332	5	f f 12	46,122	3	
52,469	8	f 2	50,912	5		44,301	1	
51,804	2		50,495	3		43,801	1	
49,634	6		49,999	1		41,374	2	
48,775	7	f 2	49,159	6		40,022	1	
48,135	1		44,566	1		38,493	1	
44,700	7	f 2	44 270	2		37,929	4	
40,873	1	f f 11	43,810	5		34,848	2	k 4
40,501	1		43,060	1 u		30,711	1	
39,098	2		41,281	3		30,254	1	
38,603	2		40,355	5		26,977	2	k 4
37,814	2 u		38,236	2		26,368	4	k 4
37,233	1		36,602	3		25,151	4	
36,060	8	f 2	34,010	5	f f 12	23,455	2	p p 1
35,921	6	f 2	33,584	2		21,676	3	
35,582	8	f 2	32,610	1		20,965	2	
34,782	9	f 2	31,291	2		18,653	4	
33,973	4		30,382	3	f f 12	16,800	1	
33,250	9	f 2	30,039	2		14,988	2	
29,509	2		27,103	5		14,800	5	k 4
27,319	7	f 2	26,063	3		14,355	2	
26,369	1		25,832	1	p d 5	12,880	4	
25,833	1		24,395	2 u		11,660	2	
22,813	7	f 2	22,834	2		10,370	1	p p 1
18,700	3	f f 11	21,767	3		09,101	1 u	
18,036	7	f 2	21,483	1 u		08,513	2	p p 1
15,634	1		18,347	1		07,886	4	
12,751	7	f 2	17,731	3		06,951	2	k 4

Tabelle der Wellenlängen (Fortsetzung).

4305,916	10	f 4	4180,503	1		4035,840	4	
05,480	2		79,888	1		34,911	2	
03,963	2		74,483	2		33,914	3	
03,059	2		74,093	1		32,610	2 u	
01,936	3		73,551	1		30,518	4	
01,086	10	f 4	71,924	2		28,351	2	
00,557	10	f 4	71,037	3		27,498	2	
00,061	7		69,345	3		26,551	4	
4299,644	7	k 4	66,319	2		25,133	2	
99,221	7		64,143	2		24,584	6	f f 2
98,681	10	f 4	63,658	3		21,834	4	
95,764	10	f 4	61,541	1		17,764	3	
94,110	4		59,650	4		16,976	1	
92,684	2	p p 1	58,415	1 u		16,290	2	
91,144	7		58,289	1 u		15,396	3	
90,949	8	f 4	54,871	1 u		13,592	3	
90,232	4		50,977	4		12,813	1	
89,922	3		50,559	2 u		12,393	2	
89,087	8	f 4	49,464	2 u		09,665	4	k 11
88,173	3	pp 1 k 5	48,385	1		08,935	6	f f 2
87,885	1		45,054	1		08,069	2 u	
87,421	8	f 4	43,281	2		07,199	1	
86,019	8	f 4	43,050	3 u		05,976	1 u	
84,999	4		42,493	2		03,820	2	
82,718	5		39,842	1 u		02,493	2	
81,383	4	f 4	37,293	4 u		3999,369	2 u	
80,343	1		31,256	2		98,641	10	f f 2
80,091	2		29,182	2		94,714	1 u	
78,816	1		27,549	5		92,419	2	
78,236	4 u		23,582	4 u		89,766	10	f f 2
76,441	4		23,303	3 u		85,603	1 u	
74,601	7	f 4	22,164	4 u		85,252	1	
73,307	2 u		21,648	3		84,332	1	
72,436	4	f 4	20,030	2 u		82,488	5	k 11
70,151	3 u		12,723	4		81,773	8	f f 2
66,240	2 u		4099,179	3		64,278	4	f f 2
65,716	2		82,468	5	p p 2	62,861	4	f f 2
65,303	2 u		81,202	1		58,211	10	f d 2
63,148	6		79,719	2		56,343	8	f d 2
61,622	4		78,480	6	p p 2	48,679	10	f d 2
60,770	2		77,160	2		47,777	6	k 9
58,555	3 u		76,377	2		38,033	1	
56,056	4		74,365	1 u		34,245	2	
51,780	2		71,473	2 u		32,019	1	
51,614	2		69,009	2 u		29,880	6	f d 2
49,144	3		68,149	2		26,331	3	
45,526	2		65,600	2		24,533	7	f d 2
37,898	5		65,110	4	p p 2	21,431	4	k 9
34,662	1		64,223	4	p p 2	19,823	2	
27,652	3		60,276	4	p p 2	16,100	1	
24,801	3		58,150	2 u		15,878	1	
15,534	1		57,620	2 u		14,744	2	
11,731	2		55,026	4	p p 2	14,342	5	
03,472	3		53,831	2		13,475	5	
00,752	2		52,939	2		12,592	1	
4188,698	2		49,399	1 u		11,188	3 u	
86,135	5		43,769	1		07,728	1	
83,305	3		40,321	2		04,793	7	

Tabelle der Wellenlängen (Fortsetzung).

3900,969	4		3813,395	2		3708,694	2 u	
00,549	4		13,269	2		06,230	2	
3898,500	4	fd 2	11,408	2		05,479	1	
97,585	1		07,763	1		04,302	3	
95,251	6 u		07,225	1		02,987	1	
93,642	1		06,452	1		02,302	3	ps 2
89,959	3		06,067	1		01,548	1	
88,034	1		05,480	1		00,078	2 u	
84,108	1 u		05,119	1		3698,185	2	
82,891	10		01,568	1		96,888	1	
82,333	5		01,097	1		94,455	4	
82,147	5		3798,321	3	fd 14	89,923	4	fd 3
81,411	3		96,896	1		87,351	3	fg 2
79,370	1		95,901	3	fd 14	85,966	3	
77,585	1 u		94,758	1		85,193	10	
75,267	6 u		92,997	1		81,272	3	
74,140	2		89,302	3	fd 14	77,773	1	
73,214	4 u		86,270	2		71,683	7	fg 2
70,139	1		86,050	4		68,974	7	fd 3
69,610	1		84,512	1		66,525	1	
69,298	3 u		82,121	1	pd 6	63,654	1	
68,977	1		80,394	1		62,246	5	
68,407	5 u		79,046	1		60,640	5	fd 3
67,745	2 u		76,068	1	pd 6	59,773	5	
66,447	5 u		74,657	1		58,106	5	fg 2
66,031	1		74,344	1		54,598	5	fd 3
64,711	1		71,656	4	ff 3	53,497	10 r	fg 2
64,502	2		69,730	1	pd 6	46,203	4	fd 3
62,832	4 u		66,456	2	pd 6	44,710	1 u	
61,759	2		61,882	1	pd 6	42,682	10 r	fg 2
61,090	2		61,327	8		41,338	4	
58,148	5 u		59,299	8		37,970	3	fd 3
57,908	2		57,690	3		35,471	8 r	fg 2
53,731	4 u		55,012	1		35,213	4	
53,044	4 u		53,633	5	ff 3	33,464	3 u	
48,315	2		52,868	10	ff 3	31,996	2	
46,446	3		48,116	3 u		31,319	1	
45,847	1		47,793	1		26,092	3	
45,108	1 u		43,352	2 u		24,837	5	
42,614	1		41,649	4		23,108	3 u	
41,628	1		41,066	8	ff 3	20,015	1	
40,343	1 u		39,011	2		19,455	1	
36,780	3		36,783	1		17,223	1	
36,098	2		35,681	2		14,208	3 u	
33,925	2		33,796	1		13,751	3 u	
33,690	3		29,815	8	ff 3	13,440	1 u	
33,196	2		25,163	4	ps 2	12,265	1	
29,736	2		24,581	4		10,169	6	
28,193	4 u		24,111	1		09,599	1	
28,024	2		23,619	1		07,149	2 u	
27,673	2		22,580	4	ff 3	06,784	2	
27,476	2		21,643	4		06,059	1 u	
26,981	2		20,385	2 u		04,297	3	
22,029	2		17,404	4	ff 3	03,856	2	
21,729	1		15,804	1	ff 13	01,195	1	
17,648	2		15,405	2 u		3598,722	4	
14,870	2 u		13,723	1	ff 13	96,053	4	
14,588	3 u		09,967	4	ps 2	93,089	1	

Tabelle der Wellenlängen (Fortsetzung).

3587,139	4		3443,387	2		3326,767	1	
78,265	2	fd 15	39,316	3		25,169	4	
74,251	4		38,244	2		24,759	1	
73,741	4		35,436	1		23,812	1	
72,482	1		30,883	1		22,943	7	
65,981	3		28,969	2		21,700	4	
65,312	2		16,966	2		21,587	3	
64,543	1	fd 15	16,002	1 u		18,371	1	
61,907	2		11,692	3 u		18,025	4	
61,590	3		09,805	4		15,332	3	
56,615	1		07,201	4		14,522	2	
56,191	3 u		05,087	3 u	p d 7	14,428	4	
47,040	4		03,364	3 u	p d 7	12,705	2	
42,548	2		02,422	4		09,731	2	
35,419	5		3398,639	2	p d 7	09,511	4	
33,873	2		94,586	5		08,816	4	
30,580	1	k 3	92,730	2		08,406	2	
25,177	2		90,689	2	p d 7	06,900	3	
20,262	4		88,762	2		02,102	1	
19,956	1 u	k 3	87,838	5		3299,422	3	
16,847	2 u		85,955	5	f d 4	96,383	1	
11,638	1	k 3	85,678	3		94,923	1	
10,851	6		83,764	7		92,080	4	
09,845	2		82,320	5	p d 7	88,573	1	
07,432	3		80,285	5		88,427	1	
06,653	4	k 3	79,216	4		88,144	1	
05,896	1		77,590	4	f d 4	87,653	4	
04,900	6		77,488	4		82,330	3	
03,767	1	k 3	74,341	2		79,991	1	
00,349	4		72,791	8		78,924	3	
3499,109	4	p p 3	72,213	3		78,290	3	
95,966	2	k 3	71,453	7		76,991	1	
95,762	4	p p 3	70,436	5	f d 4	76,774	1	
93,289	3	k 3	69,212	1	k 2	72,083	3	
91,068	6		66,190	2		71,654	3	
89,755	4		62,116	1		70,561	1 u	
85,700	3 u	p p 3	61,836	3	k 2	65,483	1	
81,698	2		61,215	7	f d 4	63,693	2	fd 16
81,133	2		61,015	3		61,605	4	
80,894	2		58,288	3	f d 4	60,257	1	fd 16
80,535	4	p p 3	54,644	6		54,251	4	
78,924	3	p p 3	52,947	2	k 2	52,921	5	
77,191	7		52,079	1		51,921	4	
76,984	3		49,409	8		48,605	2	
76,453	2		49,032	6		43,809	1	
67,267	4	p p 3	48,837	4		43,531	1 u	
65,559	3		48,533	1	k 2	41,986	5	
63,198	1		46,733	4		39,666	3	
61,505	7		45,015	2 u		39,041	6	
59,442	2		43,764	4		38,232	1	
58,110	1		42,701	2	k 2	36,577	6	
57,506	2		42,150	4	f d 4	36,116	3	
57,307	1		41,871	8		34,519	7	
56,659	3 u		40,337	5		32,805	1	
56,396	4		37,860	4		32,282	1	
52,480	4		35,192	5		31,319	3	
44,322	7		32,105	4		29,422	4	
43,654	3 u	k 10	29,461	6		29,196	4	

Tabelle der Wellenlängen (Fortsetzung).

3228,614	4		3127,887	1		2983,298	6	ff4
28,192	1		23,754	4 u		81,463	3	ff4
26,761	2		23,072	5		81,295	1	
26,127	3		22,076	2		74,929	4	
24,232	5		21,597	2		70,552	3 u	
23,519	4		19,804	8		70,376	5	ff4
22,834	6		19,720	6		68,225	3	ff4
21,390	4		18,829	2		67,221	8	ff5
19,212	3		18,141	3 u		65,709	6	
18,265	4		17,665	6		65,231	5	
17,947	3		17,456	2	k 10	56,797	6	ff5
17,060	5		14,097	3 u		56,134	10	ff5
16,898	1		12,482	3		54,583	3	
16,200	1	pd8	12,050	4		48,250	9	ff5
14,754	3		10,671	4		45,295	3	
14,231	4	fg3	10,080	3		41,991	9	ff5
13,140	2	fd8	07,458	1		38,539	2	
09,029	1		06,799	4	k 10	37,300	5	ff5
07,902	1		06,225	6		33,531	5	ff5
07,330	1	pd8	05,078	5		28,325	7	
06,827	1		04,583	2		12,093	7	
06,350	1		03,796	5		09,924	3	
05,990	1		02,982	2		05,666	4	
05,839	2		01,529	2		2891,063	5	
04,868	2	pd8	00,664	5		88,927	4	
03,830	4	fg3	3097,176	6		87,461	2	
03,428	3		96,421	2		86,035	3	
02,536	5		90,141	2		84,101	6	
01,585	2	pd8	89,399	5		77,435	5	
3199,922	8	fg3	88,029	10		74,116	1	
97,517	2		84,814	2		68,746	4	
95,715	2		80,690	2		62,324	6	
92,000	8	fg3	78,646	9		61,306	2	
90,874	6		75,223	9		58,411	3	
86,461	8	fg3	72,971	8		56,616	1	
79,288	1		72,110	7		56,093	2	
72,735	2		71,241	6		53,932	4	
70,924	1		70,926	2		51,104	5	
68,521	8		66,513	4		41,934	7	
65,276	1		66,354	6		32,180	6	
64,910	1		66,217	6		28,076	3	
62,572	8		65,453	1		20,376	2	
61,774	6		59,737	3		17,837	3 u	pd9
61,207	6		58,090	5		12,990	2	pd9
57,393	3		57,393	3		10,302	3	
55,668	5		56,742	4		09,168	3	pd9
54,194	5		48,763	3		06,478	3	
53,593	2		46,691	5		05,713	4	pd9
52,254	5		43,848	3		02,506	6	
48,035	5		42,540	2		2784,648	2	
47,270	2 u		38,726	1		64,821	4	
44,721	2		29,729	5		61,291	2	
43,750	5		17,186	6		58,075	4	
41,683	3		08,840	2		57,397	2	
41,532	4		08,320	2		50,137	1	
30,797	6		02,731	3	ff4	49,062	1	
29,089	1 u		00,864	7	ff4	44,852	1	
28,680	6 u		2090,042	2 u		42,330	5	

Tabelle der Wellenlängen (Fortsetzung).

2739,814	3		2644,268	8	fd 5	2529,866	4	fd 6
35,616	3		41,099	8	fd 5	28,002	2	fd 6
35,298	3		32,419	6	fd 5	25,619	4	
33,261	5		31,557	6	fd 5	24,655	3	
31,579	3		19,940	4	ff 6	20,560	4	fd 6
27,416	3		11,470	4	ff 6	17,448	3	
25,070	3		11,271	6	ff 6	2450,449	2	
19,033	3		05,150	6	ff 6	41,001	2	
17,304	1		2599,911	5	ff 6	33,238	2	
2688,827	3		96,590	4	ff 6	24,259	3	ff 7
85,133	2		93,647	3	ff 6	21,315	2	ff 7
84,793	2		90,255	2		18,363	2	ff 7
79,925	3		83,207	2		2384,528	2	
74,088	2		80,816	3		78,136	2	
69,601	4		72,648	2		71,96	1	
61,966	4	fg 4	71,036	4		05,64	2	ff 8
60,657	2	fg 4	55,988	3		02,69	3	ff 8
57,183	3	fg 4	41,928	4	fd 6	2299,80	2	ff 8
54,914	2		35,881	4		79,93	2	fd 8
49,292	2		34,640	4		76,65	2	fd 8
46,639	8	fd 5	31,266	4		73,24	2	fd 8

Bandenkanten.

7125,507	5
7087,571	5
54,247	6
6186,365	3
74,233	3
59,063	4
48,794	2
5629,219	4
03,695	3
5597,682	5

Verunreinigungen.

Kupfer.
5700,238, 5292,542, 5016,636, 4651,132, 4480,382, 4275,132, 48,973, 4104,234, 4075,592, 3635,924, 21,243, 10,803, 02,037, 3599,136, 33,740, 30,389, 24,236, 20,033, 3476,001, 40,523, 3382,903, 65,354, 17,228, 3282,714, 79,826, 77,313, 68,281, 66,015, 35,710, 31,170, 24,650, 08,235, 3194,104, 69,677, 56,626, 46,819, 42,433, 3140,319, 26,107, 16,343, 13,472, 08,603, 3099,924, 93,991, 73,802, 63,413, 36,102, 22,611, 21,562, 12,014, 10,839, 2998,386, 97,364, 2882,935, 58,739, 24,372, 2766,393, 2634,918, 18,375, 2492,143

Aluminium.
3961,537, 44,028, 3092,723, 82,163, 64,302, 2575,116, 68,002

Blei.
4057,833, 3739,950, 3683,472, 39,585, 2833,066

Calcium.
4302,531, 3968,480, 33,675

Magnesium.
2852,129, 02,713, 2795,541

Silber.
3280,687

Zinn.
3175,050, 3034,118, 09,133, 2839,985, 2429,505, 21,708

Mein Katalog des Bogenspektrums des Titans umfaßt etwa 1330 Linien. Ich habe auf meinen Platten nahezu alle von früheren Beobachtern gemessenen Linien wiedergefunden, im ultravioletten Teil außerdem eine Anzahl Bogenlinien, die bisher nur als Funkenlinien bekannt waren. Einige schwache von mir gefundene, bisher unbekannte Linien habe ich jedoch nicht in die Tabelle aufgenommen. In allen linienreichen Spektren erscheinen besonders im kurzwelligen Bereich bei längerer Belichtungszeit eine große Menge schwacher Linien, deren Zuordnung zu einem bestimmten Spektrum deshalb auf Schwierigkeiten stößt, weil man dieselbe Erscheinung auch in anderen Spektren beobachtet, und weil die vorhandenen Wellenlängenkataloge, die man zum Aufsuchen der Verunreinigungen am bequemsten benutzt, die Linien geringerer Intensität nicht enthalten. So bleibt die Zugehörigkeit solcher neuer Linien, die man keinem bekannten Spektrum zuordnen kann, zu dem untersuchten Spektrum zum mindesten fraglich, wenn nur ein Beobachter sie findet. Da außerdem diese schwachen Linien für alle praktischen Anwendungen nur von untergeordneter Bedeutung sind, rechtfertigt es sich auch von diesem Gesichtspunkte aus, sie in dem Wellenlängenkatalog wegzulassen.

Im langwelligen Teil ergab sich eine ähnliche Schwierigkeit infolge der Überlagerung des Bogenspektrums durch das Bandenspektrum. Es war hier sehr oft schwer zu entscheiden, welchem Spektrum eine Linie angehörte. So mag es sich erklären, daß ich hier manche Linien früherer Beobachter nicht wiedergefunden und viele Linien neu gemessen habe, die vielleicht z. T. dem Bandenspektrum angehören.

Bisher lagen für Titan zwei Messungsreihen nach dem Rowlandschen Normalensystem vor — die von Rowland und die von Fiebig (5) —, bei denen die Wellenlängen bis auf die Tausendstel angegeben sind und eine neuere von Kilby (6) nach den internationalen Normalen. Von den älteren Messungen habe ich im langwelligen Teil besonders die von Fiebig zum Vergleich herangezogen, da sie unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie die meinen ausgeführt sind. Wenn man einen Vergleich älterer und neuerer Messungen durchführen will, muß man die alten auf die neuen reduzieren. Es ist bekannt, daß diese Umrechnung auf erhebliche Schwierigkeiten stößt, und daß sie nur unsicher durchgeführt werden kann, weil das alte System der Eisennormalen mit einer Menge individueller Fehler behaftet ist, die man nicht elimi-

nieren kann. Eine angenäherte Umrechnung liefert die von Kayser im Band 6 seines Handbuchs angegebene, an den Eisennormalen errechnete Korrekturtabelle, eine genauere hat Hartmann (7) unter Heranziehung des gesamten bis 1915 vorliegenden Wellenlängenmaterials vorgenommen. Aus dem angeführten Grunde konnte nicht erwartet werden, daß eine solche Korrekturtabelle etwa noch die Tausendstel der alten Messungen sicherstellen würde, so daß es insbesondere natürlich auch unzulässig wäre, bei einer Mittelwertbildung etwa auch die umgerechneten alten Werte mit heranziehen zu wollen. Damit würde man von vornherein den homogenen neuen Messungen Unrecht tun.

Ich habe die sämtlichen Werte Fiebigs nach der Hartmannschen Korrekturtabelle umgerechnet und in der Originalarbeit neben meinen Werten aufgeführt. Dabei stellte ich fest, daß neben guten Übereinstimmungen große Abweichungen auch bei den Hundertsteln vorkommen. Auf eine weitere entsprechende Umrechnung der Rowlandschen Werte unterhalb $\lambda = 4203$, wo die Fiebigschen Messungen aufhören, habe ich daher verzichtet.

Ein Vergleich der neuen Messungen mit den alten hat nur den praktischen Zweck, eine Reduktion der Rowlandschen Werte auf das internationale System zu ermitteln, wobei man sich natürlich voll bewußt sein muß, daß diese Reduktion nur im Mittel richtig sein kann und bei einzelnen Linien zu bedeutenden Fehlern führen muß. Ich habe aus dem Vergleich der sämtlichen Originalwerte Rowlands mit den meinigen eine neue Fehlerkurve aufgestellt, die für alle Linien die vorhandenen Differenzen bis auf die Hundertstel angibt und die ich im Anhang beifüge. Diese systematisch durchgeführte Untersuchung tritt gleichberechtigt neben die Versuche Kaysers und Hartmanns, eine Reduktion zu bestimmen, so daß ein interessanter Vergleich dieser voneinander völlig unabhängigen Umrechnungsversuche möglich wird. Ich habe deshalb diese beiden Korrekturkurven mit in meine Fehlerkurve aufgenommen. Die sich am Titanspektrum ergebenden tatsächlichen Differenzen zeigen deutliche Abweichungen von den beiden Korrekturkurven, wenn auch auf Strecken die Übereinstimmung einmal mit Kayser, dann mit Hartmann ganz gut ist, so daß sich am Titan gemessen weder der eine noch der andere Ausgleich als der bessere ergibt.

Von besonderem Interesse jedoch ist es, daß einzelne Linien von einer sich aus meinen Vergleichsdifferenzen ergebenden mittleren

Fehlerkurve ganz erhebliche Abweichungen zeigen. Es sind dies fast durchweg solche Linien, für welche Rowland allein diese extremen Werte findet. In der Kurve sind sie mit R bezeichnet,

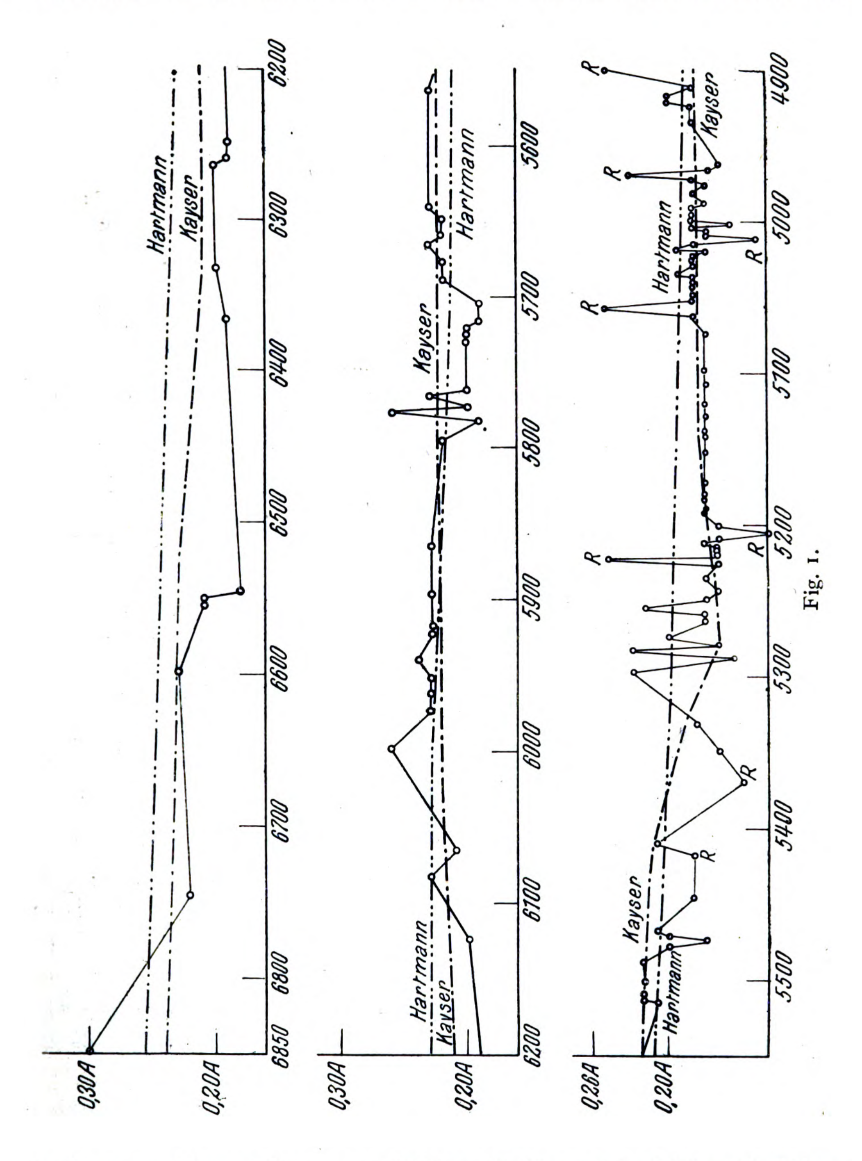


Fig. 1.

und an zwei besonders augenfälligen Stellen sind gleichzeitig Werte von Hasselberg (H) in die Kurve aufgenommen worden. Vielleicht ist anzunehmen, daß diese Rowlandschen Linien, die ja im

Sonnenspektrum gemessen sind, in der Sonne ein besonderes Verhalten zeigen.

So beweisen diese Abweichungen wieder deutlich, daß zwar

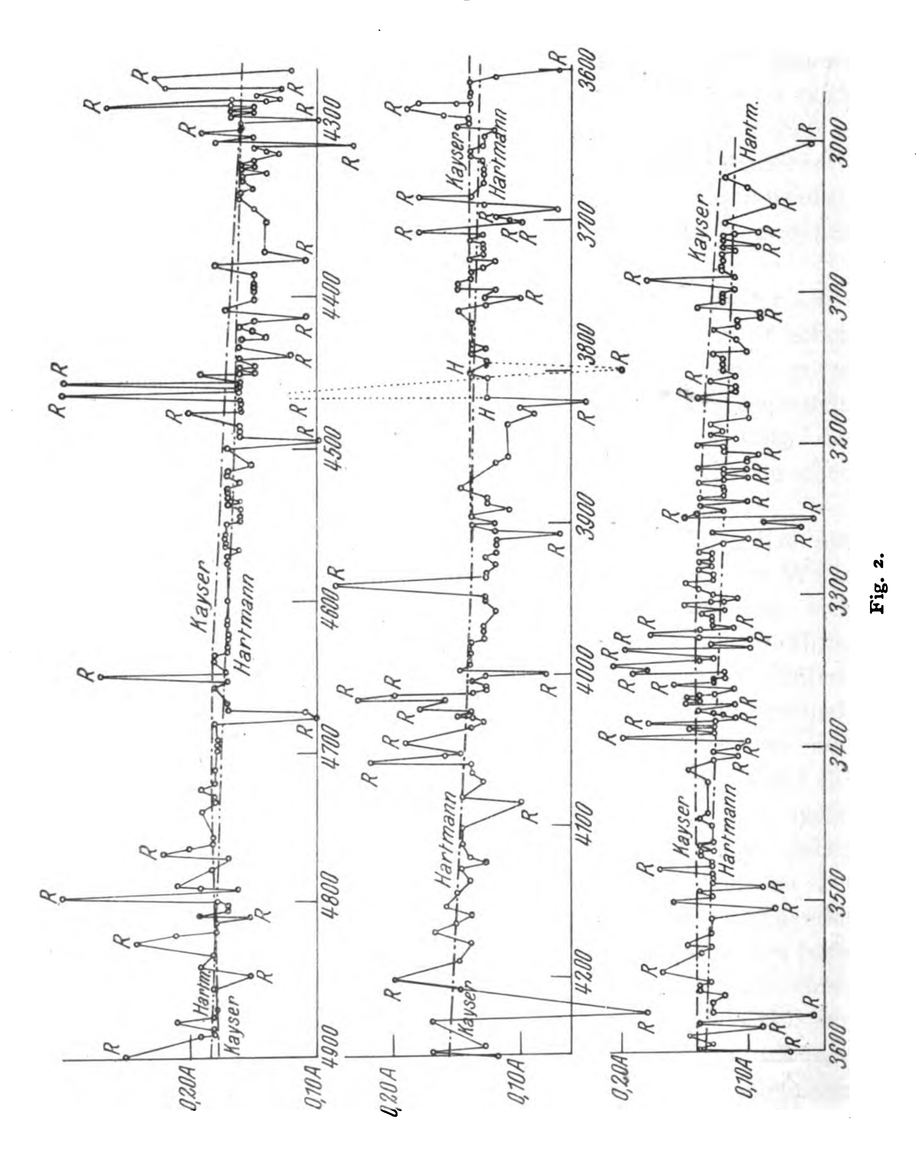


Fig. 2.

im Mittel ein Übergang vom Rowlandschen System auf das internationale möglich ist, daß aber eine Umrechnung im eigentlichen Sinne für einzelne Linien undurchführbar ist. Allerdings wird man

noch vielfach, solange das internationale System noch nicht vollständig ausgebaut ist, in die Lage kommen, Rowlandsche Werte benutzen zu müssen. Es würde sich vielleicht empfehlen, um wenigstens das Brauchbare aus den alten Messungen herauszuholen, eine neue Korrektur Rowland — I. A. unter Benutzung der drei hier angegebenen Vergleiche aufzustellen.

Ebenso unbefriedigend wie der Vergleich meiner Ergebnisse mit den umgerechneten älteren Messungen ist auch der Vergleich mit Kilby. Jedoch haben auch andere Beobachter — Burns, Hamm (8), Fuchs (9), Ludwig (10), Buchholz (11) — dieselben unerklärlichen, regellos im ganzen Spektrum zerstreut liegenden Abweichungen gegen Kilby gefunden. Die Kilbyschen Messungen scheinen also wenig zuverlässig zu sein, so daß sie ebensowenig wie die älteren vom jetzigen Standpunkt aus für die Endwerte herangezogen werden können.

Ein besonders günstiger Zufall hat es gefügt, daß einige Jahre nach mir J. Buchholz (11) dasselbe Spektrum ohne Kenntnis meiner Ergebnisse erneut gemessen hat. Der Vergleich unserer Messungen zeigt, daß die Werte durchweg in den Hundertsteln, auf größere Strecken bis auf wenige Tausendstel übereinstimmen. Die Richtigkeit dieser beiden Messungsreihen wird auch noch durch N. Buchholz (12) bestätigt, der eine größere Anzahl von Titanlinien mit besonderer Sorgfalt gemessen hat und durch eine Anzahl Bonner Dissertationen, in denen die hauptsächlichen Titanlinien als Verunreinigungen gemessen werden konnten. Auch hierbei ergeben sich immer nur Abweichungen von wenigen Tausendsteln.

Die neueste vorliegende Messung des Titanbogenspektrums hat Crew (13) vorgenommen. Freilich sind seine Zahlen nicht ohne weiteres mit den anderen angegebenen Messungsreihen zu vergleichen, da er das Spektrum im Vakuumbogen photographiert hat. Die Druckverschiebung beträgt ungefähr 0,005 A.-E., so daß die Werte von Crew durchschnittlich um so viel kleiner sein sollten. Der Vergleich der Werte von Crew mit den meinigen liefert dagegen eine mittlere Differenz von — 0,010 A.-E., von der sich jedoch bei einzelnen Linien außerordentliche Abweichungen finden. Zudem ist sie nicht im ganzen Spektrum konstant; in dem Bereiche von $\lambda = 4800$ bis $\lambda = 5600$ entspricht die gefundene Differenz der theoretisch verlangten, während nach beiden Enden das Spektrums, besonders im langwelligen Teil, die Differenzen über den errechneten mittleren Wert hinaus stark zunehmen.

Werden jedoch für den Vergleich nur die Linien von Crew benutzt, die vor Crew auch Brown (18) mit dem Interferometer im Vakuumbogen gemessen hat, so ergibt sich eine größere Konstanz der beobachteten Differenzen insofern, als die außergewöhnlich großen Abweichungen zum größten Teil nicht mehr auftreten, so daß sich eine durchschnittliche Differenz von — 0,008 A.-E. errechnen läßt. Ich habe daraufhin noch die Differenz zwischen Crew und mir lediglich an den Linien berechnet, welche nach den neuesten Untersuchungen von C. C. Kiess und H. K. Kiess (17) als Multiplets gesetzmäßig gelagert sind und habe hierbei als durchschnittliche Abweichung — 0,007 A.-E. gefunden, was dem theoretischen Werte noch besser entspricht.

Es scheint mir aus diesen Ergebnissen zu folgen, daß die von Crew für die Ausmessung seines an einem ebenen Gitter hergestellten Plattenmaterials angewandte graphische Interpolationsmethode besonders bei den von ihm allein im Vakuumbogen gemessenen Linien nicht die höchste Genauigkeit liefert.

Gesetzmäßigkeiten.

Wenn auch die Absicht meiner Untersuchung in erster Linie darauf gerichtet war, ein vollständiges und zuverlässiges Messungsmaterial für das Titanspektrum zu liefern, so sei doch zum Schluß noch kurz auf die bisher in diesem Spektrum gefundenen Gesetzmäßigkeiten hingewiesen. Allerdings liegt z. Z. eine Analyse des Titanspektrums von ähnlicher Vollkommenheit wie die des Eisenspektrums noch nicht vor; jedoch sind wesentliche Ansätze zu einer solchen vorhanden. Zunächst hat Paulson (14) im Spektrum unter den 95 stärksten Linien 12 Paare mit konstanten Schwingungsdifferenzen gefunden, denen Kiess und Meggers (15) vier weitere solche Paare hinzugefügt haben. Die Prüfung, die ich mit meinem Messungsmaterial vorgenommen habe, zeigt allerdings, daß ziemlich erhebliche Schwankungen in der Konstanz dieser Differenzen vorliegen, welche aus den Fehlergrenzen hinausführen. Dieser Umstand hat z. B. Ludwig (10) veranlaßt, die Konstanz der Differenzen überhaupt zu leugnen. Indessen zeigt es sich, daß nahezu alle diese Paare in 10 Multiplets von je 6—13 Linien eingehen, welche C. C. Kiess und H. K. Kiess (16) im Spektrum gefunden haben. Es ist diesen beiden Forschern gelungen, in einer neuen eingehenden Untersuchung (17) im ganzen etwa 400 Linien in Gruppen von Multiplets einzuordnen. In meinem Wellenlängen-

katalog habe ich diese Linien unter Benutzung der Kiessschen Bezeichnungsart angegeben, indem ich unter den einzelnen Typen die Gruppen der Reihe nach numeriert habe. So bezeichnen ff1 bis ps2 die Gruppen der Triplets, f1 bis f4 und p1 bis p3 die Gruppen des Quintets und k1 bis k11 die Kombinationsgruppen. Es handelt sich bei diesen Multiplets nicht um zufällige Gruppierungen, sondern ähnlich wie beim Eisen um gesetzmäßig gelagerte Gruppen.

Herrn Prof. Dr. Kayser und Herrn Prof. Dr. Konen bin ich für die vielen Anregungen, die sie mir gaben, und für das Interesse, das sie der Arbeit entgegenbrachten, zu ganz besonderem Danke verpflichtet.

Literatur.

1) Burns, Meggers, Merrill, Interference measurements of wave-lengths in the iron spectrum (3233 A—6750 A). Bull. of the Bureau of Standards **13**. 2. 1916.

2) Burns, Mesures interférentielles de longueurs d'onde dans le spectre du fer. J. de Phys. (5) **3**. 457. 1913; C. R. **156**. 1611. 1913.

3) Pickhan, Untersuchungen des Systems der Eisennormalen in den Bereichen $\lambda = 2936$ bis $\lambda = 3248$ und $\lambda = 4404$ bis $\lambda\,4878$. Diss. Münster 1918.

4) Burns, The arc spectrum of iron. Univ. of California Publ. Lick Obs. Bull. 247. 1913.

5) Fiebig, Untersuchungen über den langwelligen Teil des Titanspektrums. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**. 73—101. 1910.

6) Kilby, Redetermination of the wave-lengths of the arc and spark lines of titanium, manganese and vanadium . . . Astroph. Journ. **30**. 243. 1909.

7) Hartmann, Tabellen für das Rowlandsche und internationale Wellenlängensystem. Abh. d. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Klasse X, 2, 1916.

8) Hamm, Messungen im Bogenspektrum des Nickels nach I. N. Dissertation, Bonn 1914.

9) Fuchs, Messungen im Bogenspektrum des Mangans nach I. N. Dissertation, Bonn 1914.

10) Ludwig, Messungen im kurzwelligen Teil des Vanadiumbogenspektrums. Dissertation, Bonn 1916.

11) Jos. Buchholz, Das Bogenspektrum von Titan. Dissertation, Bonn 1921.

12) N. Buchholz, Beitrag zur Bestimmung von Wellenlängennormalen für den grüngelben und roten Spektralbereich. Dissertation, Bonn 1918.

13) Henry Crew, Some wave-lengths in the vacuum-arc of titanium. Astrophys. Journ. **60**. 108—121. 1924.

14) Paulson, Beiträge zur Kenntnis der Linienspektra. Dissert., Lund 1914. — Ders., Konstante Differenzen in den Linienspektren. Ann. d. Phys. (4) **45.** 419—430. 1914. Astrophys. Journ. **40.** 298—310. 1914.

15) Kiess and Meggers, Wave-lengths longer than 5500 A in the arc spectra of seven elements. Sc. Pap. Bur. of Stand. Nr. 372. 1920.

16) C. C. Kiess and H. K. Kiess, Regularities in the arc spectrum of titanium. J. Wash. Ac. of Sc. **13.** 270—275. 1923. Phys. Berichte **4.** 1480. 1923.

17) C. C. Kiess and H. K. Kiess, An Analysis of the arc spectrum of titanium. Journal of the optical society of America and review of scientific instruments. VIII. **5.** 607. 1924.

18) Brown, A determination of the wave-lengths of 118 titanium lines by means of the interferometer. Astrophys. Journ. **56.** 53—70. 1922.

Berleburg in Westfalen.

Eingegangen am 4. April 1925.

Messungen von „negativen" Sauerstoffbanden im sichtbaren Spektralgebiet.

Von

Fritz Holland.

Mit 1 Figur im Text.

Im folgenden sind die Meßresultate von drei Gruppen der „negativen" Sauerstoffbande wiedergegeben, und zwar:

Gruppe I im Bereich von 6226—5807 A.-E.
„ II „ „ „ 5644—5509 „
„ III „ „ „ 5295—5196 „

Die Aufnahmen sind von G. Cario am großen Konkavgitter des Göttinger Zweiten Physikalischen Instituts gemacht worden. Die Messung geschah auf Anregung von J. Franck im Verfolg der von G. Cario[1]) und ihm ausgesprochenen Vermutung, daß Sauerstoff an der Emission des Nordlichts beteiligt sei. Bei dem sehr komplizierten Bau der Banden ist mir die Auffindung von Gesetzmäßigkeiten bisher nicht gelungen. Bandenköpfe mit auffallend schwacher Intensität liegen am langwelligen Ende der Bande.

[1]) G. Cario, Naturwissenschaften 12. Jahrg. S. 618. 1924.



Herr Cario hat mir über die technischen Einzelheiten bei der Aufnahme der Banden folgende Mitteilung gemacht: „Die Spektren wurden in der ersten Ordnung des großen Konkavgitters (6,5 m Radius) des Zweiten Physikalischen Instituts in Göttingen aufgenommen. Das Gitter wurde zunächst durch Abwaschen mit Ammoniak in bekannter Weise gereinigt und nach der Methode von Miller[1]) und von Back[2]) neu justiert. Als Lichtquelle wurde ein Entladungsrohr der in der Abbildung dargestellten Form benutzt. Das Rohr ist aus gewöhnlichem Glas geblasen und vorn durch ein mit Siegellack aufgekittetes Quarzfenster verschlossen. Als Kathode diente ein Aluminiumzylinder von 70 mm Länge, 35 mm Durchmesser und 5 mm Wandstärke, als Anode eine Aluminiumelektrode der in der

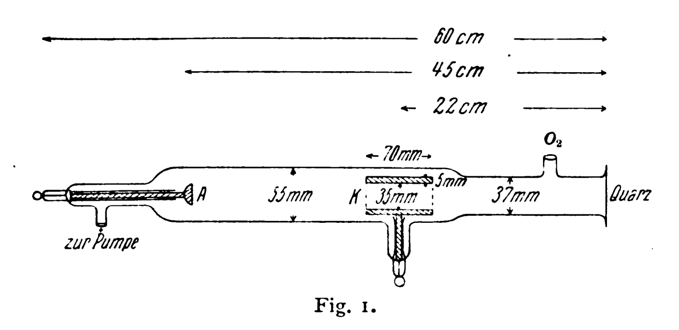


Fig. 1.

Abbildung dargestellten Form. Dieses Rohr, durch das der Sauerstoff (aus Kaliumpermanganat durch Erhitzen entwickelt) langsam hindurchströmte, konnte im Dauerbetrieb mit Stromstärke von 400 Milliampere Gleichstrom belastet werden. Die Gleichstrommaschinenspannung betrug etwa 2200 Volt. Der Druck des Gases wurde so einreguliert, daß die „negativen“ Sauerstoffbanden mit maximaler Intensität erschienen. Die Dimensionen ermöglichten es, den Spalt in seiner ganzen Längsausdehnung mit Hilfe eines Quarzflußspatachromaten zu beleuchten. Die große räumliche Ausdehnung des leuchtenden Gases und die große Stromstärke lieferten genügend Intensität, um bei 24stündiger Belichtung brauchbare Aufnahmen der blaugrünen, gelbgrünen und orange Sauerstoffbande zu erhalten. Dies Resultat erscheint immerhin bemerkenswert, da Steubing[3]) mit der von ihm benutzten Anordnung trotz Anwendung eines

[1]) W. Miller, Ann. d. Phys. **24**. S. 105.

[2]) E. Back, Ann. d. Phys. **70**. S. 340.

[3]) W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**. S. 555.

Prismenspektrographen immer noch 8 Stunden Belichtungszeit benötigte. Als Aufnahmematerial dienten Hauff-Ultrarapidplatten, die mit Pinachrom sensibilisiert wurden."

Die drei Bandengruppen sind schon früher von A. Schuster[2]), dann von A. Wüllner[3]) und zuletzt von W. Steubing[1]) gemessen worden, z. T. mit einer vierten, im roten Spektralbereich liegenden Gruppe zusammen[4]); letztere konnte wegen so geringer Intensität von G. Cario nicht aufgenommen werden. Die früheren Messungen sind mit zu geringer Dispersion aufgenommen, die Banden nicht in Linien aufgelöst, so daß die Auffindung von Termbeziehung innerhalb der Gruppen nach diesen Messungen unmöglich ist.

Die Lage der an der roten Grenze jeder Gruppe liegenden Bandenkanten meiner Messung stimmt mit der Lage der Kanten bei Steubing in der Gruppe I und III innerhalb der Meßgenauigkeit der Steubingschen Messung (Steubing vermag Linien von 5 A.-E. Abstand eben noch zu trennen) überein. Bei der äußersten roten Kante der Gruppe II (gelbgrüne Bande) ist die Intensität der Aufnahmen von Cario zu gering, um eine genaue Messung dieser Kante und der Linien bis zu 5632 A.-E. mit dem Komparator zu gestatten. Die Lage dieser Linien ist nach einer vergrößerten Kopie geschätzt. Die Messung der anderen Linien erfolgte in üblicher Weise mit dem Zeißschen Komparator.

Erläuterungen zu den Tabellen.

Fehlerangaben:

In der Tabelle befinden sich zweierlei Fehlerangaben:

1. In der Spalte *G* ist auf Grund mehrfacher Einstellung einer Linie und unter Berücksichtigung der mehr oder weniger deutlichen Abgrenzung ihrer Schwärzung jeder Linie eine Gewichtsangabe beigegeben, die den mittleren Fehler angibt, der bei Einstellung der betreffenden Linie begangen wurde, umgerechnet in Wellenlängen bzw. Wellenzahlen.

---

1) W. Steubing, Ann. d. Phys. **33.** S. 555.

2) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. **27.** S. 383.

3) A. Wüllner, Wied. Ann. **8.** S. 253 oder Berl. Akad. 1889. S. 793 und Wied. Ann. **38.** S. 616.

4) S. a. F. Croze, C. R. **153.** S. 664—665.

Es bedeutet

Einstellungsfehler

G	$\Delta\lambda$ A.-E.	$\Delta\nu$ 1/cm
a	0,003	0,01
b	0,006	0,02
c	0,02	0,07
d	0,03	0,1

2. In der Spalte ε_λ und ε_ν ist, in Wellenlängen und Wellenzahlen berechnet, der mittlere Fehler angegeben, mit dem einer Messung des Komparators eine Wellenlänge bzw. Wellenzahl zugeordnet wurde.

Die Eichung in Wellenlängen geschah durch Vergleichung von Eisenlinien mit Normalen von St. John und Babcock[1]) und solchen von H. Kayser[2]) nach der Gaußschen Ausgleichmethode der kleinsten Quadrate. Da Wert darauf gelegt wurde, den Einstellungsfehler möglichst klein zu machen, wurden die einzelnen Linien mehrfach gemessen; es konnte aber nur eine relativ kleine Zahl von Linien bei einer Messung gemessen werden, weil eine einmal begonnene Meßreihe zur Vermeidung von Temperatursprüngen keine Unterbrechung erfahren durfte. Zur Eichung der dadurch entstandenen „Teilmessungen" mußten Normalen 2. und 3. Ordnung gebildet werden und die Zuordnung von Wellenlängen nach der Gaußschen Ausgleichsmethode indirekt erfolgen. Dadurch nimmt der Fehler ε_λ bzw. ε_ν an Größe erheblich zu. ε_λ für die Komparatorzahl x_0 berechnet sich aus

$$(\varepsilon_\lambda)_{x_0} = \sqrt{\left(\frac{1}{n} + \frac{n\,r^2}{n\sum_1^n x_e^2 - \sum_1^n x_e \sum_1^n x_e}\right)\varepsilon^2}\,.\ ^{3)}$$

Dabei sind

x_e die Komparatorzahlen, der mit Normalen verglichenen Linien,

---

[1]) St. John und Babcock, Astrophys. Journ. Mai 1921.

[2]) H. Kaiser, Handbuch der Spektroskopie Bd. VI. Die Linien der Gruppe II und III sind ausschließlich nach Normalen von St. John und Babcock geeicht. Zur Eichung der Linien der Gruppe I wurden außer den bei St. John und Babcock und in Kaysers Handbuch übereinstimmend angegebenen Eisennormalen Linien aus Kaysers Handbuch herangezogen, die bei St. John und Babcock — vermutlich weil sie von ihnen als Verunreinigungen des Eisenbogenspektrums angesehen wurden — fehlen; die Zahl der in diesem Bereich von St. John und Babcock angegebenen Normalen war zur Eichung der Gruppe I der Sauerstoffbande nicht ausreichend.

[3]) Kayser und Runge, Über die Spektren der Elemente, Berliner Ak. 1888, Note II.

n die Anzahl dieser Linien,
ε der mittlere Fehler ihrer Abweichung von den Normalen,
x_0 die Komparatorzahl, der eine Wellenlänge zugeordnet wird,

$r = \frac{\sum_1^n x_e}{n} - x_0$ ihr Abstand vom Schwerpunkt der x_e. ε_λ bzw. ε_ν enthält in der Tabelle außer diesem mittleren Fehler für die Zuordnung der Wellenlänge den mittleren Einstellungsfehler für Linien der Gewichtsklasse (G) a.

Da bei Aufstellung von Bandengesetzmäßigkeiten Liniendifferenzen betrachtet werden, so ist zu beachten, daß für die Differenz zweier Linien innerhalb einer Teilmessung die Fehler, die die Gewichtsklasse angibt, anzunehmen sind, dagegen für die Differenz zweier Linien, die in verschiedenen Teilmessungen gemessen wurden, die Fehler ε_λ bzw. ε_ν unter Beachtung der Gewichtsklassen, weil nicht innerhalb derselben Teilmessung gemessene Linien indirekt durch Ausgleichungsrechnung aufeinander bezogen sind. Da kleine Liniendifferenzen fast immer innerhalb ein und derselben Teilmessung liegen und nur große Liniendifferenzen eine (oder mehrere) Teilmessungen überspannen, so ist durch Verkleinerung des Einstellungsfehlers auf Kosten des Fehlers für die absolute Lage der Linien im Spektrum ε_λ bzw. ε_ν erreicht, daß der relative Fehler auch der kleinen Liniendifferenzen möglichst klein wird.

Intensitätsangabe. Reduktion auf Vacuum.

Die Intensitätsangabe J erfolgte nach der in Kaysers Handbuch gebräuchlichen Weise, die Intensität 0,5 bedeutet, daß die Schwärzung nicht einwandfrei erkannt wurde. Mit einer Klammer verbundene Linien bilden einen gemeinsamen Schwärzungsbereich.

Die Reduktion auf Vacuum geschah nach Angaben von Meggers und Peters.[1]) Unter λ_L stehen die λ-Werte in Luft, unter λ_V diejenigen im Vacuum.

Ich möchte an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Prof. Franck und Herrn Dr. Cario, von denen die Anregung zu der Arbeit ausging, für ihre Hilfe herzlich zu danken. Außerdem schulde ich Herrn Geh.-Rat Runge vielen Dank für die freundliche Unterstützung, die er mir bei der Ausführung und Auswertung der Messungen zuteil werden ließ.

[1]) Meggers und Peters, Astrophys. Journ. 1919, July bis Dec. Bd. I, S. 62.

Bandengruppe I.

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν	
1	b	6026,539	6028,204	0,011	16588,68	0,03	1. Teilmessung
1	b	26,363	28,028		89,17		
1	b	25,868	27,533		90,53		
1	c	25,379	27,047		91,87		
0,5	c	23,699	25,364		96,50		
0,5	c	23,346	25,011		97,48		
1	a	22,030	23,694	0,010	16601,10		
1	a	21,840	23,504		01,63		
3	a	19,984	21,648		06,74		
1	a	17,799	19,462		12,78		
0,5	d	17,475	19,138		13,67		
2	a	15,210	16,872		19,93		
1	a	14,879	16,541		20,84		
1	b	14,698	16,360		21,34		
1	b	14,551	16,213		21,75		
0,5	c	14,392	16,054		22,19		
0,5	c	14,064	15,726		23,10		
0,5	c	13,465	15,127		24,75		
0,5	c	13,281	14,943		25,26		
1	a	12,278	13,940		28,03		
0,5	d	12,023	13,685		28,74		
0,5	d	11,860	13,522	0,009	29,19		
0,5	d	10,843	12,504		32,01		
0,5	d	09,993	11,654		34,36		
1	b	09,136	10,797	0,008	36,73	0,02	
2	a	08,987	10,648		37,14		
0,5	d	08,361	10,022		38,87		
0,5	d	08,004	09,664		39,87		
0,5	c	07,495	09,155		41,27		
0,5	c	07,354	09,014		41,67		
0,5	c	06,596	08,256		43,76		
0,5	c	06,166	07,826		44,96		
0,5	c	05,456	07,116		46,97		
1	a	05,295	06,955		47,37		
1	d	04,790	06,450		48,77		
3	b	04,560	06,220		49,41		
2	b	03,679	05,339		51,85		
0,5	c	03,210	04,870		53,15		
1	a	02,520	04,179		55,07		
1	a	02,281	03,940		55,73		
1	a	02,061	03,720		56,34		
0,5	c	01,894	03,553		56,80		
0,5	c	01,507	03,166		57,88		
1	c	01,366	03,025		58,27		
1	c	01,221	02,880	0,007	58,67		
0,5	b	00,328	01,987		61,15		
1	a	00,129	01,788		61,70		
1	c	5999,999	01,658		62,06		
0,5	c	98,757	00,416		65,51		
0,5	c	98,549	00,208		66,09		
0,5	d	97,801	5999,459		68,17		
2	b	97,145	98,803		69,99		
2	a	96,997	98,655		70,40		
0,5	c	96,693	98,351		71,25		
0,5	c	96,261	97,919		72,45		

Bandengruppe I (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν	
0,5	c	5995,846	5997,504	0,007	16673,60	0,02	
0,5	c	95,577	97,235		74,35		
0,5	c	95,406	97,064		74,83		
2	a	94,955	96,613		76,08		
2	a	94,832	96,490		76,42		
1	c	94,498	96,155		77,35		
2	a	94,074	95,731		78,53		
3	a	93,489	95,146		80,16		
1	a	92,811	94,468		82,05		
6	a	91,901	93,558		84,58		
1	a	90,964	92,620		87,19		
3	b	89,509	91,165		91,24		
0,5	c	89,134	90,790		92,29		
0,5	c	88,879	90,535		93,00		
1	b	88,574	90,230		93,85		
0,5	c	88,439	90,095		94,23		
0,5	c	88,270	89,926		94,70		
0,5	c	87,812	89,468		95,97		
0,5	c	87,665	89,321		96,38		
1	c	87,096	88,751		97,97		
1	c	86,768	88,423		98,89		
1	c	86,537	88,192		99,53		
1	a	86,199	87,854		16700,47		
0,5	d	85,916	87,571		01,26		
0,5	c	85,657	87,312		01,97		
1	b	85,092	86,747		03,56		
0,5	c	84,713	86,368		04,62		
0,5	d	84,454	86,109		05,34		
0,5	d	84,324	85,979		05,71		
2	b	83,387	85,041		08,32		
0,5	c	83,193	84,847		08,87		
1	b	83,059	84,713		09,24		
1	b	82,842	84,496		09,85		
1	b	82,646	84,300		10,39		
1	a	82,165	83,819		11,74		
2	a	81,856	83,510		12,60		
3	a	81,619	83,273		13,26		
0,5	c	81,257	82,911		14,27		
0,5	d	80,746	82,400		15,70		
4	a	80,120	81,777		17,45		
1	a	79,790	81,443		18,37		
1	d	79,248	80,900		19,89		2. Teilmessung
0,5	c	78,920	80,572		20,81		
4	b	78,174	79,826	0,008	22,89		
4	b	78,066	79,718		23,20		
0,5	c	77,658	79,310		24,34		
1	a	77,348	79,000		25,21		
1	a	76,175	77,827		28,40		
{ 2	d	75,753	77,404		29,67		
{ 3	c	75,610	77,261		30,07		
{ 3	c	75,472	77,123		30,46		
0,5	c	75,274	76,925		31,01		
0,5	c	75,141	76,792		31,38		
2	a	74,872	76,523		32,14		
2	a	74,703	76,354		32,61		

Bandengruppe I (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν	
1	a	5974,508	5976,159	0,008	16733,16	0,02	
3	a	74,345	75,996		33,61		
4	b	73,639	75,290		35,59		
4	a	73,452	75,103		36,11		
0,5	c	73,260	74,911		36,65		
1	d	72,700	74,351		38,22		
1	d	72,480	74,131		38,84		
1	b	71,691	73,341		41,05		
{2	b	71,373	73,023		41,94		
{1 2	c	71,125	72,775		42,64		
2	c	70,809	72,459		43,52		
1	a	70,034	71,684		45,70		
1	b	69,859	71,509		46,19		
1	c	69,727	71,377		46,56		
0,5	c	69,425	71,075		47,40		
2	a	69,262	70,912		47,86		
3	b	68,641	70,291		49,60		
0,5	c	67,145	68,794	0,009	53,80	0,03	
1	b	67,006	68,655		54,19		
2	c	66,732	68,381		54,96		
2	c	66,565	68,214		55,43		
0,5	c	66,351	68,000		56,03		
1	a	66,216	67,865		56,41		
0,5	c	65,483	67,132		58,47		
2	a	65,324	66,973		58,92		
1	c	64,908	66,557		60,09		
1	b	64,759	66,407		60,51		
3	b	64,076	65,724		62,43		
0,5	c	63,800	65,448		63,20		
1	a	63,466	65,114		64,14		
1	b	62,469	64,117		66,94		
1	c	61,906	63,554		68,53		
1	c	61,544	63,192		69,54		
3	a	61,399	63,047		69,95		
4	a	60,761	62,408		71,75		
4	a	60,531	62,178		72,40		
1	b	60,256	61,903		73,17		
4	a	60,091	61,738		73,63		
4	a	59,414	61,061		75,54		
4	a	59,243	60,890		76,02		
0,5	c	58,748	60,395		77,41		3. Teilmessung
0,5	c	58,600	60,247		77,83		
0,5	c	57,803	59,450		80,07		
4	a	56,896	58,542		82,63		
0,5	c	56,680	58,326		83,24		
2	a	56,482	58,128		83,80		
4	a	56,358	58,004		84,15		
1	a	56,007	57,653		85,13		
2	a	55,669	57,315		86,09		
1	a	55,300	56,946		87,13		
2	b	54,826	56,472		88,46		
1	c	53,366	55,011		92,58		
5	b	53,234	54,879		92,95		
{5	b	51,848	53,493		96,86		
{5	b	51,702	53,347		97,27		

Bandengruppe I (Fortsetzung).

J	G	$\lambda_L\ 10^{-8}$ cm	$\lambda_V\ 10^{-8}$ cm	s_λ	ν 1/cm	s_ν	
2	c	5951,533	5953,178	0,009	16797,75	0,03	
0,5	c	51,317	52,962		98,36		
0,5	c	51,072	52,717		99,05		
0,5	c	50,895	52,540	0,011	99,55		
0,5	c	50,624	52,269		16800,32		
0‘5	c	50,398	52,043		00,95		
0,5	c	50,232	51,877		01,42		
0,5	d	50,041	51,686		01,96		
0,5	d	49,821	51,465		02,59		
0,5	d	49,696	51,340	0,012	02,94		
0,5	d	49,495	51,139		03,51		
0,5	c	49,236	50,880		04,24		
1	c	48,900	50,544		05,19		
3	a	48,348	49,992		06,75		
0,5	d	47,594	49,238		08,88		breit
0,5	d	46,876	48,520		10,90		
1	a	46,721	48,365		11,34		
3	d	46,208	47,851		12,80		breit
0,5	d	46,022	47,665		13,32		
1	c	45,851	47,494		13,80		
0,5	c	45,325	46,968		15,29		
1	c	44,971	46,614		16,29		
0,5	c	44,653	46,296	0,013	17,19	0,04	
1	d	43,557	45,200		20,29		
0,5	d	43,284	44,927		21,06		
0,5	d	41,509	43,151		26,09		
1	c	41,387	43,029	0,014	26,44		4. Teilmessung
0,5	c	41,130	42,772		27,16		
0,5	c	40,959	42,601		27,65		
0,5	c	40,794	42,436		28,12		
0,5	c	40,572	42,214		28,74		
1	c	40,350	41,992		29,37		
2	d	40,183	41,825		29,85		
2	d	40,083	41,725		30,13		
0,5	c	39,917	41,559		30,60		
0,5	c	39,712	41,354		31,18		
3	a	38,709	40,350		34,02		
2	a	38,016	39,657		35,94		
0,5	c	37,830	39,471		36,52		
0,5	c	37,422	39,063		37,67		
0,5	d	36,797	38,438		39,45		
1	b	34,988	36,628		44,58		
3	b	33,854	35,494	0,015	47,80		breit
1	b	33,654	35,294		48,37		
2	b	33,365	35,005		49,19		
0,5	c	32,603	34,243		51,35		
0,5	c	32,409	34,049		51,90		
1	c	32,198	33,838		52,50		
1	c	31,856	33,496		53,47		
0,5	d	29,755	31,394		59.44		
0,5	d	29,510	31,149	0,02	60,16	0,05	
1	b	26,930	26,568		67,48		
1	c	26,539	28,177		68,59		
3	c	26,150	27,788		69,70		breit
3	c	25,936	27,574		70,31		breit

Bandengruppe 1 (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν
2	d	5924,386	5926,024	0,02	16874,72	0,05
0,5	d	23,773	25,410		76,47	
0,5	d	23,596	25,233		76,97	
2	d	22,713	24,350		79,49	
1	d	21,466	23,103		83,04	
1	d	21,097	22,734		84,09	
0,5	d	19,878	21,514		87,57	
0,5	d	19,108	20,744		89,77	
2	b	18,423	20,059		91,72	
1	b	17,416	19,052		94,60	
1	d	16,513	18,149		97,18	
1	d	15,385	17,020		16900,39	
0,5	d	14,669	16,304		02,43	
0,5	d	14,378	16,013		03,28	
1	d	12,847	14,482		07,65	
0,5	d	12,337	13,971		09,11	
0,5	d	11,854	13,488		10,49	
1	d	11,032	12,666		12,84	
1	d	10,843	12,477		13,39	
1	d	10,231	11,865		15,14	
1	d	09,889	11,523		16,11	
1	c	08,491	10,124		20,12	
0,5	d	07,921	09,554		21,75	
1	c	07,350	08,983		23,39	
0,5	d	06,859	08,492		24,79	
0,5	d	05,546	07,179		28,55	
0,5	d	04,947	06,579		30,27	
0,5	d	03,179	04,811		35,34	
1	d	02,265	03,897		37,96	
1	d	01,558	03,190		39,99	
2	b	5895,239	5896,869		58,15	
1	d	94,669	96,299		59,79	
0,5	c	94,487	96,117		60,31	0,06
0,5	d	94,130	95,760		61,34	
0,5	d	93,641	95,270		62,75	
0,5	c	93,230	94,859		63,93	
0,5	c	93,011	94,640		64,56	
0,5	c	92,806	94,435		65,15	
0,5	d	92,204	93,833		66,89	
1	a	90,019	91,647		73,18	
0,5	c	89,884	91,512		73,57	
0,5	c	89,691	91,319		74,13	
0.5	c	89,509	91,137		74,65	
0,5	c	89,193	90,821		75,56	
0,5	d	88,651	90,279		77,12	
0,5	d	87,571	89,199		80,24	
1	a	83,655	85,282		91,54	
1	c	83,468	85,095		92,08	
1	c	83,274	84,901		92,64	
1	c	83,125	84,752		93,07	
0,5	d	82,947	84,574		93,58	
1	a	82,641	84,267	0,03	94,47	
1	d	81,650	83,276		97,33	
1	d	80,826	82,452		99,71	
0,5	d	79,981	81,607		17002,16	

Bandengruppe 1 (Fortsetzung).

J	*G*	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν
1	d	5879,412	5881,038	0,03	17003,80	0,06
0,5	c	78,925	80,550		05,21	
0,5	d	78,639	80,264		06,04	
0,5	d	78,009	79,634		07,86	
0,5	d	77,447	79,072		09,49	
0,5	d	77,292	78,917		09,94	0,07
1	c	76,855	78,480		11,20	
1	c	76,680	78,305		11,71	
1	c	76,527	78,152		12,15	
0,5	c	75,185	76,809		16,04	
0,5	c	74,914	76,538		16,82	
0,5	c	74,724	76,348		17,37	
0,5	c	74,386	76,010		18,35	
1	c	73,730	75,354		20,25	
0,5	d	73,511	75,135		20,89	
1	c	73,228	74,852		21,71	
0,5	d	72,955	74,579		22,50	
1	b	72,555	74,179		23,66	
0,5	d	71,960	73,583		25,38	
0,5	d	71,813	73,436		25,81	
1	b	71,204	72,827		27,57	
0,5	c	70,753	72,376		28,88	
0,5	c	70,537	72,160		29,51	
0,5	c	69,563	71,186		32,33	
1	d	68,774	70,397		34,62	
0,5	d	68,470	70,092		35,51	
0,5	d	68,230	69,853		36,20	
1	d	67,820	69,443		37,39	
1	d	66,040	67,662		42,56	
0,5	d	65,543	67,165		44,01	
0,5	d	65,453	67,075		44,27	
0,5	d	65,304	66,926		44,70	
1	d	64,625	66,247		46,67	
0,5	d	64,348	65,970		47,48	0,08
0,5	d	63,836	65,457		48,97	
0,5	d	63,316	64,937		50,48	
1	d	63,185	64,806		50,86	
0,5	d	62,852	64,473		51,83	
0,5	d	62,437	64,058		53,04	
{ 1	d	61,976	63,597		54,38	
{ 1	c	61,847	63,468		54,75	
{ 1	c	61,650	63,271		55,33	
1	b	60,420	62,040		58,91	
0,5	c	60,221	61,841		59,49	
1	d	59,558	61,178		61,42	
1	c	58,492	60,112		64,52	
0,5	d	58,105	59 725		65,65	
0,5	c	57,815	59,435		66,49	
0,5	c	57,677	59,297		66,89	
0,5	d	57,030	58,650		68,78	
0,5	d	56,497	58,116		70,33	
0,5	d	56,181	57,800		71,26	
0,5	d	55,918	57,537		72,02	
{ 0,5	d	55,007	56,626		74,68	
{ 0,5	d	54,814	56,433		75,24	

Bandengruppe I (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν	
0,5	d	5854,294	5855,913	0,03	17076,76	0,08	
2	c	53,328	54,947		79,57		
2	b	53,109	54,728		80,21		
0,5	c	52,176	53,794		82,94		
2	b	51,982	53,600		83,50		
0,5	c	51,487	53,105		84,95		
0,5	d	51,357	52,975		85,33		
2	a	50,963	52,581		86,48		
0,5	d	50 743	52,361		87,12		
0,5	c	50,374	51.992		88,20		
0,5	d	50,103	51,721		88,99		
0,5	d	49 454	51,072		90,89		
0,5	d	48,875	50,492		92,58		
0,5	d	48,349	49,966		94,12		
1	a	47,289	48,906		97,21		
0,5	d	46,598	48,215		99,23		
0,5	d	45,440	47,050		17102,64		
0,5	d	44,598	46,214		05,09		
0,5	d	43,821	45,437		07,36		
0,5	d	43,280	44,896		08,94		
0,5	d	43,019	44,635		09,71		
1	d	42,785	44,401		10,39		
1	d	42,618	44,234		10,88		
0,5	d	41,861	43,477		13,10	0,09	5. Teilmessung
0,5	d	41 689	43,304		13,61		
0,5	d	41,376	42,991		14,52		
0,5	d	41,192	42,807		15,06		
1	d	40,559	42,174		16,92		
1	d	40,163	41,778		18,08		
1	d	39,605	41,220		19,71		
1	d	39,463	41,078		20,13		
1	d	38,994	40,609		21,50		
1	d	38,784	40,399		22,12		
1	d	38,733	40,348		22,27		
1	c	38,495	40,110	0,04	22,97	0,1	
1	c	38,236	39,851		23,73		
1	c	38,087	39,702		24,16		
1	c	37,947	39,561		24,58		
1	c	37,731	39,345		25,21		
1	d	37,421	39,035		26,12		
0,5	d	36,773	38,387		28,02		
0,5	d	36,138	37,752		29,88		
0,5	d	34,489	36,103		34,72		
0,5	d	33,740	35,353		36,92		
0,5	d	33,342	34,955		38,09		
1	d	33,067	34,680		38,90		
1	c	32,787	34,400		39,72		
2	d	32,382	33,995		40,91		
2	d	32,011	33,624		42,00		
1	d	31,455	33,068		43,64		
0,5	d	29,821	31,434		48,44		
0,5	d	29,413	31,025		49,64		
0,5	d	28,199	29,811		53,21		
0,5	d	27,127	28,739		56,37		
0,5	d	26,161	27,772		59,22		

Bandengruppe I (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	s_λ	ν 1/cm	s_ν	
0,5	d	5825,143	5826,754	0,04	17162,22	0,1	
{0,5	d	23,933	25,544		65,78		
{0,5	d	23,367	24,978		67,45		
1	d	22,133	23,743		71,09		
0,5	d	21,313	22,923		73,51		
0,5	d	20,171	21,781		76,88		
{0,5	d	18,667	20,276		81,32		
{0,5	d	18,107	19,716		82,97		
0,5	d	16,016	17,625		89,15		
{0,5	d	13,003	14,611		98,06		
{1	d	12,809	14,417		98,63		
0,5	d	11,340	12,947		17202,98		
0,5	d	10,808	12,415		04,55		
0,5	d	10,520	12,127		05,41		
1	d	10,009	11,616		06,92		
0,5	d	09,909	11,516		07,21		
0,5	d	08,096	09,702		12,59		
1	d	06,825	08,431		16,35		

Bandengruppe II.

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	s_λ	ν 1/cm	s_ν	
1		5644,0	5645,0	0,5	17713	2	Diese Linien
1		41,5	43		21		sind nicht mit
1		39	40,5		29		d. Komperator,
1		37	38,5		35		sondern nach
1		36,5	38,0		37		einer vergröß.
1		35,5	37,0		40		Kopie gemess.
3	a	32,042	33,601	0,012	50,63	0,04	1. Teilmessung
2	a	31,833	33,392		51,29		
2	a	31,380	32,939		52,72		
1	a	30,634	32,192		55,07		
1	b	29,573	31,131		58,42		
1	b	29,162	30,720		59,72		
2	a	28,242	29,800		62,62		
2	a	27,930	29,488	0,011	63,60		
3	b	26,506	28,063		68,10		
4	a	24,786	26,343		73,53		
1	b	22,990	24,546		79,21		
2	b	22,844	24,400		79,67		
{1	b	22,539	24,095		80,64		
{1	c	22,300	23,856		81,39		
1	b	22,103	23,659		82,02		
1	c	21,886	23,442		82,70		
1	c	21,614	23,170		83,56		
1	d	21,514	23,070		83,88		
1	d	21,157	22,713		85,01		
1	a	20,775	22,331		86,22		
3	a	20,631	22,187		86,67		
0,5	c	19,990	21,546		88,71		
0,5	c	19,690	21,246		89,65		
0,5	c	19,239	20,794		91,09		
0,5	d	18,935	20,490		92,04		
1	a	18,728	20,283		92,70		
1	b	18,599	20,154		93,11		
1	b	18,299	19,854		94,06		

Bandengruppe II (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν	
2	b	5618,168	5619,723	0,011	17794,47	0,04	
0,5	d	16,804	18,359		98,79		
0,5	d	16,647	18,202		99,29		
1	d	15,934	17,489	0,010	17801,55	0,03	
2	b	15,543	17,097		02,79		
5	a	15,387	16,941		03,28		
1	a	14,792	16,346		05,17		
1	a	14,642	16,196		05,65		
1	a	14,255	15,809		06,87		
1	a	14,079	15,633		07,43		
3	b	13,548	15,102		09,12		
0,5	c	13,229	14,783		10,13		
3	b	12,477	14,031		12,51		
3	a	12,111	13,665		13,67		
0,5	c	11,871	13,424		14,43		2. Teilmessung
2	a	11,726	13,279		14,89		
0,5	c	11,607	13,160		15,27		
1	a	11,000	12,552		17,20		
4	a	10,292	11,844		19,45		
3	a	09,108	10,660		23,21		
3	b	08,955	10,507	0,01	23,70		
0,5	c	08,618	10,170		24,77		
4	b	08,127	09,679		26,33		
2	a	07,808	09,359		27,34		
0,5	c	06,723	08,274		30,79		
0,5	c	06,481	08,032		31,56		
3	b	05,706	07,257		34,03		
3	b	05,573	07,124		34,45		
1	b	05,283	06,834		35,37		
4	b	04,485	06,036		37,91		
3	a	04,356	05,907		38,32		
2	b	04,047	05,598		39,30		
5	a	03,618	05,169		40,67		
0,5	c	03,237	04,787		41,89		
0,5	c	03,022	04,572		42,57		
1	a	02,805	04,355		43,26		
3	a	02,678	04,228		43,67		
2	a	02,392	03,942		44,58		
2	a	02,171	03,721		45,28		
0,5	c	01,573	03,123		47,18		
0,5	c	01,402	02,952		47,73		
0,5	d	01,283	02,833		48,11		
3	b	00,753	02,303		49,80		
1	a	5599,963	01,513		52,31		
{3	c	99,613	01,162	0,009	53,43		3. Teilmessung
3	c	99,452	01,001		53,95		
3	a	99,193	00,742		54,77		
3	a	98,732	00,281		56,24		
2	a	98,260	5599,809		57,75		
1	b	97,923	99,472		58,82		
1	b	97,642	99,191		59,72		
1	d	97,307	98,856		60,79		
1	a	97,070	98,619		61,54		
1	c	96,911	98,460		62,05		
3	a	96,242	97,791		64,18		

Bandengruppe II (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν	
3	a	5596,090	5597,638	0,009	17864,67	0,03	
4	a	95,950	97,498		65,12		
3	b	95,803	97,351		65,59		
2	a	95,032	96,580		68,05		
2	b	94,873	96,421		68,56		
1	d	94,670	96,218		69,21		
3	b	94,450	95,998		69,91		
2	c	94,213	95,761		70,67		
2	b	94,008	95,556		71,32		
3	a	93,837	95,385		71,87		
3	a	93,708	95,256		72,28		
2	a	93,376	94,924		73,34		4. Teilmessung
2	a	93,054	94,602		74,37		
3	a	92,386	93,934		76,50		
2	a	92,069	93,616		77,52		
2	a	91,786	93,333		78,42		
2	a	91,432	92,979		79,55		
2	b	91,248	92,795		80,14		
3	a	91,106	92,653		80,60		
0,5	c	90,493	92,040		82,55		
1	c	90,119	91,666		83,75		
6	b	89,808	91,355		84,75		
1	c	88,323	89,869		89,50		
3	b	88,202	89,748		89,89		
2	d	88,078	89,624		90,29		
3	b	87,752	89,298		91,33		
3	a	87,593	89,139		91,84		
4	a	87,425	88,971		92,38		
2	a	87,288	88,834		92,81		
3	a	86,868	88,414	0,010	94,16		5. Teilmessung
3	a	86,442	87,988		95,52		
3	b	86,309	87,855		95,95		
1	b	85,566	87,112		98,33		
6	b	84,815	86,361		17900,74		
3	c	84,594	86,139		01,45		
4	b	83,993	85,538		03,37		
3	a	83,314	84,859		05,55		
0,5	a	83,201	84,746		05,91		
3	a	82,862	84,407		07,00		
1	b	82,721	84,266		07,45		
2	a	82,133	83,678		09,34		
2	a	81,147	82,692	0,011	12,50	0,04	
2	b	81,002	82,547		12,97		
2	a	80,713	82,257		13,90		
3	a	80,517	82,061		14,53		
6	a	80,398	81,942		14,89		
1	a	80,089	81,633		15,90		
1	b	79,815	81,359		16,78		
2	a	79,271	80,815		18,52		
3	a	78,374	79,918		21,41		
3	a	78,260	79,804		21,77		
3	c	78,123	79,667	0,012	22,21		
0,5	c	77,601	79,145		23,89		
4	a	77,483	79,027		24,27		
3	b	76,786	78,329		26,51		

Bandengruppe II (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	s_λ	ν 1/cm	s_ν	
3	a	5576,417	5577,960		17927,70	0,04	
0,5	c	75,466	77,009		30,75		
2	a	75,357	76,900		31,10		
1	a	74,289	75,832		34,54		
2	a	74,111	75,654		35,11		
1	c	73,965	75,508		35,58		
1	b	73,675	75,218		36,51		
1	b	73,051	74,593	0,013	38,52		6. Teilmessung
2	b	72,912	74,454		38,97		
0,5	c	72,527	74,069		40,21		
1	a	72,364	73,906		40,74		
{4	a	72,211	73,753		41,23		
{2	b	72,110	73,652		41,55		
2	a	71,734	73,276		42,76		
0,5	c	71,196	72,738		44,50		
2	a	70,746	72,288		45,94		
4	a	70,300	71,842		47,38		
0,5	c	68,957	70,498	0,014	51,71	0,05	
2	a	68,460	70,001		53,31		
3	b	68,331	69,872		53,73		
0,5	c	67,902	69,443		55,11		
1	b	67,730	69,271		55,67		
1	a	67,362	68,903		56,85		
6	a	67,243	68,784		57,24		
3	b	66,652	68,193		59,14		
4	b	66,065	67,606	0,015	61,04		
0,5	c	65,420	66,961		63,12		
0,5	c	64,708	66,248		65,42		
0,5	c	64,565	66,105		65,88		
1	b	64,240	65,780		66,93		
1	b	64,102	65,642		67,37		
0,5	c	63,262	64,802		70,09		
1	b	62,130	63,670		73,74		
1	a	61,879	63,419		74,55		
4	a	61,392	62,931		76,13		
2	b	61,246	62,785		76,60		
1	b	61,124	62,663		77,00		
1	a	60,256	61,795		79,81		
{1	a	59,587	61,126		81,96		
{4	a	59,456	60,995		82,39		
0,5	c	59,160	60,699	0,017	83,35	0,06	
0,5	c	58,703	60,242		84,82		
0,5	d	57,515	59,053		88,67		
1	a	57,099	58,637		90,02		
3	a	56,301	57,839		92,60		
2	b	56,172	57,710		93,02		
0,5	b	55,405	56,943		95,50		
2	a	55,248	56,786		96,01		
3	b	54,830	56,368	0,018	97,36		
1	a	54,487	56,025		98,47		
1	b	54,364	55,902		98,87		
0,5	d	53,533	55,070		18001,77		
1	d	52,985	54,522		03,34		
2	b	52,508	54,045		04,89		
1	b	51,588	53,125		07,87		

Bandengruppe II (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν	ε_ν	
2	a	5550,818	5552,353	0,019	18010,38	0,06	7. Teilmessung
1	c	50,320	51,855		11,99		
{1	c	50,026	51,561		12,95		
{1	c	49,897	51,432		13,37		
3	b	48,955	50,490	0,020	16,42	0,07	
1	a	48,161	49,695		19,00		
1	a	46,187	47,721		25,41		
1	a	45,800	47,334		26,67		
1	a	45,610	47,144		27,29		
1	b	45,397	46,931	0,021	27,98		
2	a	44,943	46,477		29,46		
0,5	c	43,564	45,097		33,94		
{2	a	43,052	44,585		35,61		
{1	c	42,960	44,493		35,91		
2	a	43,336	43,869		37,94		
0,5	c	41,148	42,681	0,022	41,81		
1	c	40,627	42,160		43,50		
0,5	c	39,907	41,441	0,023	45,93	0,08	8. Teilmessung
0,5	c	39,755	41,289		46,34		
0,5	c	39,514	41,048		47,12		
1	c	39,252	40,786		47,98		
1	b	38,681	40,215		49,84		
0,5	c	38,521	40,055		50,36		
2	a	37,607	39,141		53,34		
1	a	36,705	38,238	0,024	56,28		
0,5	c	36,334	37,867		57,49		
1	a	35,344	36,877		60,72		
1	c	34,121	35,654		64,71		
0,5	c	33,935	35,468		65,31		
1	d	33,767	35,300		65,86		
0,5	c	32,983	34,515		68,43		
0,5	c	32,891	34,423	0,025	68,73	0,09	
0,5	c	32,744	34,276		69,21		
{0,5	c	32,496	34,028		70,02		
{0,5	c	32,404	33,936		70,32		
{1	c	32,166	33,698		71,09		
1	c	32,027	33,559		71,55		
0,5	c	30,100	31,632		77,84		
1	a	29,958	31,490		78,31		
1	a	29,778	31,310		78,89		
0,5	c	29,537	31,068		79,65		
0,5	c	29,146	30,677		80,96		
0,5	c	28,763	30,294		82,22		
0,5	c	28,495	30,026		83,09		
3	b	27,971	29,502		84,81		
0,5	c	25,995	27,525		91,27		
0,5	c	25,767	27,297		92,02		
0,5	c	25,589	27,119		92,60		
0,5	c	25,283	26,813		93,61		
0,5	c	25,029	26,559		94,44		
0,5	c	22,809	24,339		18101,71		
1	a	21,970	23,499		04,46		
0,5	c	20,698	22,227		08,63		
1	b	20,250	21,779		10,10		
0,5	c	19,959	21,488		11,05		

Bandengruppe II (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν	
0,5	c	5519,799	5521,328	0,025	18111,58	0,09	
0,5	c	19,607	21,136		12,21		
0,5	c	19,468	20,997		12,67		
1	b	19,234	19,763		13,43	0,1	
1	c	18,044	19,572	0,03	17,34		
1	c	17,661	19,189		18,60		
1	b	16,106	17,634		23,71		
1	c	15,895	17,423		24,40		
0,5	c	15,719	17,247		24,98		
1	b	15,291	16,819		26,38		
1	b	15,199	16,727		26,68		
0,5	c	14,082	15,609		30,36		
0,5	c	13,185	14,712		33,31		
0,5	c	13,009	14,536		33,89		
0,5	c	12,748	14,275		34,75		
0,5	c	12,570	14,097		35,33		
0,5	c	12,188	13,715		36,59		
0,5	c	11,875	13,402		37,62		
0,5	d	10,017	11,543		43,73		
0,5	c	09,646	11,172		44,96		

Bandengruppe III.

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν	
2	c	5295,793	5297,235	0,009	18877,77	0,04	1. Teilmessung
2	b	95,631	97,073		78,35		
2	c	95,270	96,712		79,64		
1	c	94,720	96,162		81,60		
0,5	d	93,937	95,379		84,39		
1	a	92,956	94,398		87,89		
0,5	c	92,733	94,174		88,69		
0,5	c	92,380	93,821		89,95		
0,5	c	91,980	93,421		91,37		
0,5	c	91,748	93,189		92,20		
0,5	c	91,341	92,782		93,60		
2	b	90,831	92,272		95,48		
0,5	c	90,267	91,708		97,49		
0,5	c	89,682	91,123		99,58		
1	b	89,553	90,994		18900,04		
0,5	c	89,198	90,639		01,31		
3	b	88,082	89,522		05,30		
0,5	c	87,700	89,140		06,66		
0,5	c	87,495	88,935		07,40		
0,5	c	87,331	88,771		07,98		
0,5	c	87,134	88,574		08,69		
{1	d	86,591	88,031		10,63		
{2	c	86,462	87,902		11,09		
2	d	84,883	86,322		16,74		breit
2	d	84,136	85,575		19,41		breit
1	d	83,769	85,208		20,73		breit
2	b	82,607	84,046		24,89		
{2	d	81,398	82,837		29,22		Die drei Linien bilden eine fast kontinuierliche Schwärzung
{2	d	81,351	82,790		29,39		
{2	d	81,197	82,635		29,94		
1	c	80,645	82,083		31,93		
1	c	80,358	81,796		32,95		

Bandengruppe III (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1 cm	ε_ν	
2	c	5279,879	5281,317	0,009	18934,67	0,04	
1	d	78,958	80,396		37,97		
1	d	78,592	80,030		39,29		
1	d	77.910	79,348		41,73		
1	b	77,658	79,096		42,63		
0,5	c	77,198	78,635		44,29		
1	b	76,162	77,599	0,007	48,04		2. Teilmessung
1	b	75,464	76,901		50,51		
1	b	75,292	76,729		51,13		
1	b	75,195	76,632		51,48		
0,5	b	74,803	76,240		52,89		
1	b	74,333	75,770		59,74		
3	b	73,636	75,072		57,08		
0,5	d	73,324	74,760		58,20		
1	d	72,865	74,301		59,85		
0,5	b	72,461	73,897		61,31		
2	a	72,340	73,776		61,74		
2	a	72,208	73,644		62,22		
2	a	71,774	73,210		63,78	0,03	
1	c	71,466	72,902		64,88		
1	c	71,369	72,805		65,23		
2	a	70,846	72,282		67,11		
2	b	70,684	72,120		67,70		
0,5	c	70,013	71,448		70,11		
0,5	c	69,845	71,280		70,72		
0,5	d	69,671	71.106		71,35		
0,5	d	69,531	70,966		71,85		
0,5	d	69,246	70,681		72,88		
0,5	d	69,084	70,519		73,46		
2	b	68,768	70,203		74,60		
0,5	d	68,335	69,770		76,16		
0,5	d	68,192	69,627		76,68		
0,5	d	67,644	69,079		78,65		
0,5	d	67,404	68,839		79,51		
0 5	d	67,148	68,583		80,44		
1	b	66.354	67,789		83,30		
1	b	66,208	67,642		83,83		
0,5	d	66,042	67,476		84,42		
0,5	d	65,970	67,404		84,68		
0,5	d	65,857	67,291		85,09		
0,5	d	65,652	67,086		85,83		
1	c	65,437	66,871		86,61		
0,5	d	65,067	66,501		87,94		
0,5	c	64,834	66,268		88,78		
1	b	64,720	66,154		89,19		
0,5	d	64,352	65,786		90,52		
0,5	d	63,636	65,070		93,10		
0,5	d	63,459	64,893		93,74		
3	c	62,950	64,384		95,58		
0,5	d	62,540	63,973		97,06		
0,5	d	62,384	63,817		97,62		
1	c	61,793	63,226		99,75		
2	b	61,160	62,593		19002,03		
0,5	d	60,610	62,043		04,02		
1	b	59,785	61,218		07,01		

Bandengruppe III (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν	
3	d	5259,276	5260,709	0,007	19008,84	0,03	
1	b	58,712	60,144		10,89		
0,5	d	58,035	59,467		13,33		
0,5	c	57,506	58,938		15,24		
1	c	57,122	58,554		16,63		
1	c	56,931	58,363		17,32		
0,5	d	56,601	58,033		18,52		
0,5	d	56,396	57,828		19,26		
3	a	56,000	57,432		20,69		
0,5	d	55,830	57,262		21,31		
1	b	55,653	57,085		21,95		
0,5	c	55,294	56,726		23,25		
3	b	54,755	56,186		25,20		
4	b	54,618	56,049		25,70		
0,5	d	54,287	55,718		26,90		
0,5	d	54,045	55,476		27,77		
1	b	53,393	54,824		30,13		
1	c	53,221	54,652		30,76		
1	c	52,985	54,416		31,61		
1	d	52,574	54,005		33,10		
5	c	51,608	59,039		36,60		
5	b	51,110	52,540		38,41		
0,5	d	50,681	52,111		39,96		
1	b	50,305	51,735		41,33		
2	b	49,887	51,317		42,84		
5	b	49,553	50,983		44,05		
5	b	48,993	50,423		46,08		3. Teilmessung
3	b	48,539	49,969		47,73		
3	b	48,105	49,535		49,31		
2	c	47,817	49,247		50,35		
0,5	d	47,612	49,042		59,10		
0,5	d	47,382	48,811		51,93		
0,5	d	47,038	48,467		53,18		
0,5	d	46,910	48,339		53,65		
0,5	d	46,689	48,118		54,45		
1	d	46,662	48,091		54,55		
2	d	46,145	47,574		56,43		
1	b	45,425	46,854		59,04		
0,5	d	45,124	46,553		60,13		
0,5	d	44,984	46,413		60,64		
0,5	d	44,799	46,228		61,31		
0,5	d	44,561	45,990		62,18		
0,5	d	44,461	45,890		62,54		
0,5	d	44,229	45,658		63,38		
2	b	44,153	45,582		63,66		
0,5	d	44,077	45,506		63,94		
1	c	43,882	45,311		64,65		
0,5	d	43,636	45,064		65,54		
0,5	d	43,232	44,660		67,01		
0,5	d	43,103	44,531		67,48		
0,5	d	42,518	43,946		69,61		
0,5	d	42,138	43,566		70,99		
0,5	d	41,950	43,378		71,68		
0,5	d	41,853	43,281		72,03		
1	c	41,469	42,897		73,42		

Bandengruppe III (Fortsetzung).

J	G	$\lambda_L\ 10^{-8}$ cm	$\lambda_V\ 10^{-8}$ cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν	
1	c	5241,316	5242,744	0,007	19073,98	0,03	
4	b	41,063	42,491		74,90		
3	b	40,448	41,876		77,14		
1	b	40,074	41,502		78,50		
2	b	39,319	40,746		81,25		
0,5	d	39,089	40,516		82,09		
1	c	38,716	40,143		83,45		
1	d	38,185	39,612		85,38		
0,5	d	37,976	39,403		86,14		
0,5	d	37,869	39,296		86,53		
0,5	d	37,631	39,058		87,40		
0,5	d	37,233	38,660		88,85		
2	c	36,560	37,987		91,30		
1	b	36,071	37,497		93,09		
0,5	d	35,786	37,212		94,13		
1	d	35,044	36,470		96,83		
1	d	34,884	36,310		97,42		
1	d	34,816	36,242		97,67		
2	b	34,605	36,031		98,44		
0,5	d	33,772	35,198		19101,47		
4	b	33,240	34,666		03,42		
0,5	d	32,777	34,203		05,11		
0,5	d	32,522	33,947		06,04		
0,5	d	32,368	33,793		06,60		
2	c	31,952	33,377		08,12		
1	c	31,472	32,897		09,87		
1	b	30,754	32,179		12,50		
3	c	30,364	31,789		13,92		
3	c	30,241	31,666		14,37		
2	c	29,915	31,340	0,009	15,56	0,04	4. Teilmessung
0,5	d	29,728	31,153		16,24		
0,5	d	29,396	30,821		17,46		
1	d	29,250	30,675		17,99		
1	c	28,688	30,112		20,05		
3	b	28,411	29,835		21,06		
1	b	28,066	29,490		22,32		
0,5	d	27,777	29,201		23,38		
0,5	d	27,576	29,000		24,12		
1	c	27,168	28,592		25,61		
5	b	27,051	28,475		26,04		
0,5	d	26,637	28,061		27,55		
1	b	26,581	28,005		27,76		
3	d	26,131	27,555		29,40		
3	d	26,036	27,460		29,75		
3	d	25,956	27,380		30,04		
0,5	d	25,733	27,157		30,86		
1	d	25,031	26,454		33,43		
6	b	23,521	24,944		38,96		
1	d	22,653	24,076		42,14		
0,5	d	22,477	23,900		42,78		
0,5	d	21,948	23,371		44,72		
0,5	d	21,490	22,913		46,40		
3	b	20,594	22,016		49,69		
2	d	19,925	21,347		52,14		
2	d	19,736	21,158		52,84		

Bandengruppe III (Fortsetzung).

J	G	λ_L 10^{-8} cm	λ_V 10^{-8} cm	ε_λ	ν 1/cm	ε_ν
0,5	d	5219,523	5220,945	0,009	19153,62	0,04
0,5	d	19,303	20,725		54,43	
0,5	d	19,077	20,499		55,26	
0,5	d	18,803	20,225		56,26	
0,5	d	18,591	20,013		57,04	
0,5	d	17,570	18,991		60,79	
0,5	d	17,483	18,904		61,11	
0,5	d	17,282	18,703		61,85	
2	c	16,808	18,229		63,59	
0,5	d	16,373	17,794	0,010	65,19	
0,5	d	15,969	17,390		66,67	
0,5	d	15,793	17,214		67,32	
1	d	15,623	17,044		67,94	
0,5	d	14,024	15,445		73,82	
0,5	d	13,829	15,249		74,54	
1	d	13,425	14,845		76,03	
0,5	d	12,980	14,400		77,66	
0,5	d	12,859	14,279	0,011	78,11	
0,5	d	11,848	13,268		81,83	
0,5	d	11,304	12,724		83,83	
0,5	d	11,167	12,587		84,33	
0,5	d	10,165	11,585		88,02	
0,5	d	09,893	11,312		89,03	
0,5	d	09,673	11,092		89,84	
0,5	d	09,341	10,760		91,05	
1	d	06,676	08,095		19200,88	
1	d	05,632	07,050	0,012	04,73	0,05
0,5	d	5196,635	5198,052	0,013	37,97	

(Eingegangen am 7. Juni 1925.)

Untersuchungen über die Wirkung von Desensibilisatoren auf sensibilisierte Platten.

Von

H. Stammreich und H. Thüring.

Die Verfasser beschäftigen sich seit einiger Zeit mit der Desensibilisation orthochromatischer und panchromatischer Platten. Es galt festzustellen, ob Desensibilisatoren ähnlich wie Sensibilisatoren — wenn auch vielleicht weniger ausgesprochen — nur in einem gewissen Spektralbereich wirksam sind oder ob sie unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes arbeiten.

Unsere Apparatur bestand aus einem Gitterspektrographen mit Glasoptik. Die mit den zu untersuchenden Desensibilisatoren prä-

parierten Platten wurden mit den Vergleichsplatten hierin in gleicher Weise belichtet. Außerdem wurde das Flammenspektrum des Magnesiums zweimal mitphotographiert. Die bei 372 $\mu\mu$ und 500 $\mu\mu$ gelegenen charakteristischen Linien des Magnesiums gestatten eine genaue Einteilung der erhaltenen Spektra von 10 zu 10 $\mu\mu$.

Als Lichtquelle für die Aufnahmen diente bei Beginn unserer Arbeit ein Nernstbrenner, dessen Stäbchen parallel zum Spalt des Spektrographen angebracht war. Später benutzten wir für diese Zwecke eine Osrampunktlichtlampe, wobei zwischen Lampe und dem Gitterspektrographen ein Quarzkondensor angebracht war.

Wir benutzten die auf Grund der Untersuchungen des einen von uns gemachten Erfahrungen[1]) und arbeiteten mit neun verschiedenen Farbstoffen, die in dieser Abhandlung als gute Desensibilisatoren bezeichnet sind und verschiedenen Farbstoffklassen angehören.

	Konzentration
1. Triphenylmethan-Farbstoffe.	
Methylgrün	1 : 100000
2. Oxazin-Farbstoffe.	
Nilblau 2 B	1 : 1000000
3 a). Safranine.	
Safranin	1 : 1000000
Phenosafranin . . .	1 : 1000000
Tetramethylsafranin .	1 : 1000000
3 b. Sonstige Azine.	
Flavindulin	1 : 1000000
Neutralrot	1 : 100000
Rosindulin 2 G . . .	1 : 10000
Indulinscharlach . . .	1 : 1000000

Wir arbeiteten unter folgenden Bedingungen:

Als Aufnahmematerial für sämtliche Versuche benutzten wir die Eisenberger Reformplatte, da es uns darauf ankam, eine nicht zu hoch empfindliche und von jedweder Sensibilisierung freie Bromsilberemulsionsplatte zu verarbeiten.

Wir arbeiteten mit folgenden Plattensorten:

1. Normale Eisenberger Reformplatten,
2. Orthochromatische (Erythrosin und Pinaflavolbadeplatten),
3. Panchromatische (Äthylrot und Dicyaninbadeplatten).

---

[1]) Stammreich, Inaug.-Dissertation, Berlin 1924.

Die Platten wurden in der Lösung des Farbstoffes mit der angegebenen Konzentration drei Minuten gebadet und im Trockenschrank bei künstlichem Zug getrocknet. Die Vergleichsplatten wurden der gleichen Behandlung mit destilliertem Wasser unterworfen. Die so präparierten Platten wurden in der angegebenen Weise im Gitterspektrographen belichtet.

Die Entwicklung erfolgte in einem Metolhydrochinonentwickler. Sämtliche Platten wurden gleichmäßig fünf Minuten lang bei Zimmertemperatur entwickelt und danach fixiert.

Darauf wurden auf den Platten die Schwärzungen der erhaltenen Spektralbänder von 10 zu 10 $\mu\mu$ unter Abzug des Schleiers im Martens Polarisationsphotometer ausgemessen. Die Differenz der Schwärzung von normaler und desensibilisierter Platte ist log „*D*“, eine der Desensibilisation entsprechende Größe. Die Mittelwerte aus fünf gleichartigen Messungen jeder Platte wurden in Tabellen eingesetzt, und die Schwärzungsdifferenzen für jede Platte berechnet.

Auf Grund dieses Zahlenmaterials wurden die Schwärzungskurven der normalen und desensibilisierten Platten zusammen mit der Desensibilisationskurve für jede Platte graphisch dargestellt.

Unsere gesamten Versuchsergebnisse zeigten, daß die größte Desensibilisationswirkung der Farbstoffe auch bei sensibilisierten Plattensorten im Ultraviolett und Blau liegt. Sie beruht also auf einer Verringerung der eigenen Empfindlichkeit des Bromsilbers. Allerdings muß man berücksichtigen, daß die Schwärzung im Rot absolut geringer ist, also eine Herabdrückung der Empfindlichkeit in dem Maße gar nicht möglich ist.

Die Azine, mit Ausnahme des Rosindulins, das unter Berücksichtigung der angewandten hohen Konzentration gegenüber den übrigen Farbstoffen fast keine desensibilisierenden Eigenschaften besitzt, zeigen eine langsame Steigerung ihrer Wirkung vom Neutralrot über Indulinscharlach zum Flavindulin. Es drückt sich dies auch in der Konzentration vom Neutralrot 1/100000 gegenüber den beiden anderen Konzentrationen von 1/1000000 aus. Von diesen drei Farbstoffen desensibilisiert das Flavindulin bei den orthochromatischen Platten am besten, wobei noch zu bemerken ist, daß seine Neigung zur Schleierbildung, die es bei gewöhnlichen Bromsilberplatten zeigt, bei diesen Plattensorten nicht mehr vorhanden ist.

Von den Safraninen haben Safranin und Phenosafranin ungefähr die gleiche Desensibilisationswirkung wie das Flavindulin. Wie bei diesem zeigt sich ihre geringste Wirkung bei der Anwendung auf unsere panchromatischen Platten, bei denen sie nur in der Zone der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers bis etwa 500 $\mu\mu$ desensibilisieren.

Wie schon früher erwähnt, arbeiten unter den von uns gewählten Bedingungen am besten Tetramethylsafranin und Nilblau 2 B. Speziell die Wirkung des Tetramethylsafranins tritt bei allen Plattensorten deutlich hervor.

Die mit Dicyanin A behandelten Platten mußten ungefähr viermal länger belichtet werden als die übrigen Plattensorten, um die gleiche Schwärzung der Platten hervorzurufen. Mit dieser Verringerung der Gesamtempfindlichkeit des Bromsilbers durch die Cyanine wurde auch die Desensibilisationswirkung unserer Farbstoffe geringer. Wir müßten also, um praktische Empfindlichkeitsverringerungen bei den panchromatischen Platten hervorzurufen, die Konzentration der Desensibilisatoren gegenüber den bei den gewöhnlichen und orthochromatischen Platten angewandten erheblich steigern.

Zur Anwendung in der Praxis halten wir nach unseren Erfahrungen neben dem Nilblau 2B das Tetramethylsafranin für den besten Desensibilisator. Man erreicht mit einer geringen Farbstoffmenge eine sehr große Desensibilisation, die sich im Gegensatz zu anderen Farbstoffen auch noch bei panchromatischen Platten über das ganze Gebiet ihrer Empfindlichkeit in gleich guter Wirkung erstreckt.

Verschiedene unserer Farbstoffe zeigen neben ihrer Desensibilisationswirkung bei gewöhnlichen Bromsilberplatten, die höchst merkwürdige Eigenschaft, bei sensibilisierten Platten die Farbenempfindlichkeit der Platte für die weniger brechbaren Strahlen des Spektrums bedeutend zu erhöhen.

Daß ein Farbstoff zugleich Sensibilisator und Desensibilisator sein kann, hat Lüppo-Cramer[1]) bei seinen Untersuchungen über Phenosafranin festgestellt. Auch Eder und Valenta[2]) teilten bei ihren Untersuchungen über Teerfarbstoffe mit, daß sehr viele dieser Farbstoffe in sehr großer Verdünnung, Rosindulin z. B., bei einer Konzentration von 1 zu 200000, Bromsilberemulsion sensibilisieren.

[1]) Lüppo-Cramer, „Negativentwicklung bei hellem Licht". 2. Aufl. 1922.

[2]) Eder und Valenta, „Photochemie", Band III, Seite 36.

Neu ist dagegen die von uns festgestellte Erscheinung, daß die Einwirkung von nicht für sich sensibilisierenden Farbstoffen als Zusätze bei Sensibilisierungen für Erythrosin und für die Isocyanine merkbar und praktisch sehr bedeutungsvoll ist. Am auffälligsten zeigte sich dies bei unseren Versuchen, bei denen mit Erythrosin und Dicyanin A sensibilisierten Plattensorten.

Um festzustellen, in welchem Umfange diese Erscheinung, die wir als Zusatzsensibilisation bezeichneten, von den angewandten Konzentrationen dieser Farbstoffe abhängig ist, präparierten wir unsere Erythrosinbadeplatten mit Methylgrün in Konzentrationen von 1 zu 10000 bis 1 zu 1000000.

Zu Vergleichszwecken präparierten wir mehrere Erythrosinplatten mit dem, dem Methylgrün in der Konstitution sehr nahe stehenden Kristallviolett, unter denselben Verhältnissen in Konzentrationen von 1 zu 25000 bis 1 zu 1000000.

Die größte Zusatzsensibilisierungswirkung des Methylgrün liegt bei einer Konzentration von etwa 1 zu 100000, bei der es in der Lage ist, die Farbenempfindlichkeit der mit ihm präparierten Erythrosinplatte um das Doppelte zu steigern. Das Kristallviolett hat bei einer Konzentration von 1 zu 200000 ungefähr dieselbe Wirkung wie das Methylgrün, nur reicht die Empfindlichkeitszone der mit ihm behandelten Platten bedeutend weiter ins Rot hinein bis etwa 650 $\mu\mu$, als die der mit Erythrosin sensibilisierten Vergleichsplatten.

Die Bedeutung dieser Versuche ist zweifellos von großem technischen Interesse, denn man erreicht mit einer sehr geringen Menge dieser Farbstoffe als Zusatz zum Sensibilisator eine bedeutend gesteigerte Farbenempfindlichkeit der Platte.

Dies ist jedoch nicht nur eine Fähigkeit der Farbstoffe Methylgrün und Kristallviolett, sondern auch andere, von diesen beiden in der Konstitution vollkommen verschiedene, wie z. B. Nilblau oder Phenosafranin zeigen diese Zusatzsensibilisation bei ortho- oder panchromatischen Platten, wie überhaupt viele Farbstoffe, welche die gewöhnliche Bromsilberemulsionsplatte stark desensibilisieren.

Berlin, Photochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, Juli 1925.

Eingegangen am 19. Juli 1925.



Zur Kenntnis des Entwicklungsvorganges.

Von

Lüppo-Cramer.

Es war bei der Erörterung der Natur des latenten Bildes und des Endproduktes der Entwicklung nicht gut zu umgehen, daß auch der Entwicklungsvorgang selbst schon verschiedentlich mit in den Kreis der Betrachtungen gezogen wurde. Gelegentliche Wiederholungen in einzelnen Punkten können daher in einer hier beabsichtigten ausführlicheren Besprechung des Hervorrufungsprozesses nicht ganz vermieden werden.

Als allgemeinste, umfassendste Erklärung der Entwicklung ist wohl die von Wi. Ostwald und K. Schaum (1) vertretene Übersättigungstheorie anzusehen, die auch wohl von den meisten Photochemikern angenommen worden ist. Die genannten Forscher sind der Ansicht, daß die Einwirkung des Reduktionsmittels auf das Bromsilber erst dadurch zustandekommt, daß zunächst eine minimale Menge Bromsilber in Lösung geht und positive Silber-, bzw. negative Bromionen gebildet werden. Die Silberionen geben ihre Ladung an die negativen Ionen der Entwicklersubstanz ab und die zunächst entstehenden übersättigten Lösungen von metallischem Silber scheiden sich zunächst dort ab, wo bereits Keime dieses Metalls sich befinden.

Von M. Volmer (2) sind gegen diese Theorie auf Grund interessanter Versuche Bedenken geltend gemacht worden, die aber von S. E. Sheppard (3) zerstreut worden sind.

Die Ostwald-Schaumsche Entwicklungstheorie beseitigte nun zwar den bis dahin scheinbar vorhandenen grundsätzlichen Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung, doch bieten die verschiedenen Varianten des Hervorrufungsprozesses doch so viele Probleme, daß man von einer erschöpfenden Kenntnis des Entwicklungsprozesses, soweit Einzelheiten in Betracht kommen, auch heute noch kaum sprechen kann.

Angesichts einiger neueren Veröffentlichungen erscheint es zunächst angebracht, zu betonen, daß man seit jeher unter der physikalischen Entwicklung schlechthin die der vorher nicht fixierten Platte versteht, während man die Entwicklung nach dem primären Fixieren ausdrücklich als solche oder als sekundäre physikalische bezeichnen sollte. Hier besteht nämlich ein großer

Unterschied, der von neueren Autoren manchmal übersehen zu werden scheint. Es rührt dies wohl daher, daß von der Entwicklung nach dem Fixieren als einem besonders interessanten Experimente mehr als von der primären physikalischen Entwicklung geschrieben zu werden pflegt. In theoretischer Beziehung ist die primäre physikalische Entwicklung insofern die wichtigere als „Keimreagens" (4), als bei dem Entwicklungsprozeß nach vorheriger Fixierung eine teilweise Zerstörung von Keimmaterial unvermeidlich ist, wodurch die Verhältnisse komplizierter werden. Eine solche leichte Zerstörbarkeit ist verständlich, wenn die Keime, wie S. E. Sheppard und E. P. Wightman (5) annehmen, nur aus einigen wenigen Silberatomen bestehen. Zwar kann man durch Zusatz von „neutralem" (in Wirklichkeit stets alkalischem) Sulfit den Angriff des Thiosulfates auf die Silberspuren des latenten Bildes weitgehend zurückhalten. (6) Auch ein ausgesprochen alkalisches Fixierbad ist hier selbstverständlich geeigneter als ein saures (Lumière u. Seyewetz) (7), was übrigens Eggert u. Noddack (8) schon vorher quantitativ festgestellt hatten. Indessen gelingt es niemals, den Angriff des Fixierbades auf das latente Bild gewöhnlicher Platten etwa so weit hintanzuhalten, daß für die sekundäre Entwicklung eine der normalen gleiche Expositionszeit ausreichend wäre, wie dies Lumière und Seyewetz angeben. (9) Für den bloßen Demonstrationsversuch über die physikalische Entwicklung nach dem Fixieren eignet sich übrigens besser als alle andern Vorschriften die von Lumière und Seyewetz angegebene Entwicklung mit naszierendem Quecksilber (10), die in kurzer Zeit eine ausgezeichnete Deckung liefert, wenn man nur reichlich genug belichtet.

Aber auch wenn man den primären Fixierprozeß unterläßt und damit das vorhandene Keimmaterial möglichst schont, ist zwischen der Leistungsfähigkeit der physikalischen und der der chemischen Entwicklung besonders der hochgereiften Schichten doch ein beträchtlicher Unterschied, den man nicht ohne weiteres ausgleichen oder gar einfach ableugnen kann.

Schon H. W. Vogel (11) schrieb hierüber folgendes:

„Man fand zunächst, daß Bromsilberkollodium, alkalisch entwickelt, sich zwei- bis dreimal empfindlicher erwies, d. h. eine zwei- bis dreimal kürzere Belichtungszeit erforderte, als bei Anwendung des physikalischen Entwicklers. Bei Bromsilbergelatineplatten tritt dieser Unterschied noch viel stärker hervor. Hier zeigt sich die

chemische Entwicklung etwa 40 mal empfindlicher als die physikalische. Hätte man den chemischen Entwickler nicht gekannt, so wäre die epochemachende Erfindung der empfindlichen Gelatineplatte nicht gemacht worden."

Hierzu ist zunächst zu erwähnen, daß das von Vogel betonte „Empfindlichkeitsverhältnis" der verschiedenen photographischen Systeme gegenüber den beiden Arten von Entwicklung nicht etwa hauptsächlich oder gar ausschließlich von dem Emulsionsbindemittel, ob Kollodium oder Gelatine, sondern vor allem von der Korngröße des Bromsilbers abhängt. Bei sehr feinkörnigen Schichten, z. B. Lippmannplatten tritt der von Vogel hervorgehobene Unterschied in der Empfindlichkeit gegenüber den verschiedenen Entwicklungsarten überhaupt nicht mehr in die Erscheinung.

Aber auch in der Bezugsquelle des Silbers allein liegt nicht der wesentliche Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung. Versetzt man geeignete („chemische") Entwicklerlösungen mit bromsilberlösenden Agenzien, wie Ammoniak, Thiosulfat oder Rhodanid, so wird die gewöhnliche Hervorrufung offensichtlich gestört und es treten ganz analoge Unterschiede in den für die Entwicklung des latenten Bildes erforderlichen Expositionszeiten auf, wie sie Vogel angibt und die ebenfalls in völliger Abhängigkeit stehen von dem Dispersitätsgrade des Halogensilbers. Es ist aber auch nicht einmal eine Lösung des Bromsilbers als Komplexsalz erforderlich, um eine wesentlich veränderte Entwicklung zu erzielen, die sich auch zunächst wieder darin äußert, daß man bei gereiften Schichten eine bedeutend verlängerte Belichtungszeit gegenüber der für die gewöhnliche Entwicklung ausreichenden in Anwendung bringen muß. Eine solche Entwicklungsvariante beruht auf der Verwendung relativ „schwacher" Reduktionsmittel, wie Ferrozitrat, Tannin mit Soda, Hydrochinon mit Bikarbonat, Gallussäure mit Soda, Formaldehyd mit Ätzalkali usw. Auch ungewöhnlich starke Verdünnung und übermäßiger Bromidzusatz zu normalen Entwicklern können zu einer ähnlichen Modifikation des Reduktionsprozesses führen.

Von dem Verfasser wurde nun in einer gemeinschaftlichen Arbeit mit R. Ed. Liesegang (12) ausgeführt, daß der wirklich grundlegende Unterschied zwischen den gekennzeichneten Hauptvarianten der „chemischen" Entwicklung darauf beruht, daß im Falle der gewöhnlichen Entwicklung eine durchgreifende Re-

duktion des Bromsilberkornes erfolgt, während bei den übrigen Modifikationen der Hervorrufung nur die Oberfläche des Kornes reduziert wird. Wir unterscheiden daher zwischen einer Kornoberflächen- und einer Korntiefenentwicklung. Der Unterschied zwischen diesen beiden Entwicklungsvarianten tritt nun natürlich am meisten hervor, je größer das Korn ist und der zitierte Satz von Vogel: „Hätte man den chemischen Entwickler nicht gekannt, so wäre die epochemachende Erfindung der empfindlichen Gelatineplatte nicht gemacht worden" kann folgendermaßen interpretiert werden. Die scheinbare Lichtempfindlichkeit der grobkörnigen Schichten ist darauf zurückzuführen, daß bei chemischer Entwicklung eine sehr geringe Keimmenge das ganze Material eines großen Kornes zur Reduktion prädisponieren kann. Bei der Kornoberflächenentwicklung in ihren verschiedenen Varianten liegen dagegen die Verhältnisse günstiger, wenn das Korn fein ist, da hier ja die Gesamtoberfläche der bildgebenden Körner viel größer ist. Daher ist es für die oberflächliche Entwicklung bei gereiften Schichten notwendig, daß man durch eine weit über die für die gewöhnliche Hervorrufung erforderliche Zeit hinaus verlängerte Belichtung mehr Keimmaterial schafft.

Was nun die physikalischen Entwickler im engeren Sinne selbst anlangt, soweit sie zu den hauptsächlichsten Untersuchungen über die photographischen Grundprobleme in Frage kommen, so sind vor allem diejenigen Lösungen wertvoll, die in bezug auf den Schwellenwert am meisten leisten. Hier steht in erster Linie der zitronensaure Metol-Silberverstärker, der für die Verstärkung von Kollodiumplatten zuerst von A. von Hübl empfohlen wurde. Der Verfasser veröffentlichte über diesen Verstärker bzw. Entwickler eine eingehende Studie (13), aus der unter anderm hervorgeht, daß die physikalische Entwicklung des Halogensilbers innerhalb einer Gelatineschicht andere Anforderungen an die hervorrufende Lösung stellt als das Bromsilberkollodium, weil die Gelatine die Säure des Entwicklers teilweise adsorbiert und die Lösung daher weniger sauer macht. Entwickelt man daher ein latentes Bild auf Bromsilbergelatine mit dem für Kollodiumplatten ausgezeichnet wirkenden Metol-Silberverstärker sehr geringen Säuregehaltes (14), so erhält man einen starken Schleier, der vorwiegend in den tieferen Partien der Schicht sich befindet, weil infolge der Säureadsorption die Lösung mit fortschreitendem Vordringen in die Gelatine weniger sauer wird und daher „rapider" wirkt. Der Grad

der Azidität des Entwicklers bestimmt begreiflicherweise die Geschwindigkeit seiner Wirkung, aber auch die Art der Säure ist von beträchtlicher Bedeutung und die Zitronensäure zweifellos am besten geeignet. In einer Untersuchung des Verfassers: „Über Formen und Farben des Silbers" (15) wurde dies durch die kolloidchemischen Verschiedenheiten des Silbers erklärt, das aus den einzelnen Reduktionsmischungen mit verschiedenen Säuren niedergeschlagen wird.

Nach einem bekannten physikochemischen Prinzip (16) wird die Säurewirkung schwacher Säuren durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze in ganz außerordentlicher Weise vermindert, so zwar, daß die Konzentration der Wasserstoffionen umgekehrt proportional der Konzentration des zugesetzten Neutralsalzes ist. Der Verfasser (17) zeigte, daß man auch die Leistungsfähigkeit des stark zitronensauren Metol-Silberverstärkers dadurch bedeutend erhöhen kann, daß man ihm Natriumzitrat zufügt.

Daß man durch geeignete Bloßlegung der okkludierten Keime und gleichzeitig optimal abgestimmte Entwicklerlösung den Unterschied in der Leistungsfähigkeit zwischen physikalischem und chemischem Entwickler weitgehend überbrücken kann, wurde bereits in einem anderen Zusammenhange (18) ausgeführt. Damit soll aber nicht etwa gesagt sein, daß man die physikalische Entwicklung für praktische Zwecke empfehlen könnte. Abgesehen von der Unbequemlichkeit des Arbeitens mit diesen Reduktionslösungen wird auch, wenigstens auf gereiften Schichten, wohl niemals die wünschenswerte Deckung des Negativs erzielt und das naszierende Silber schlägt sich auch gar zu leicht an unbelichteten Stellen der Schicht nieder, zumal wenn die Platten nicht mehr frisch sind. (19) In bezug auf die Praxis besteht also der angeführte Ausspruch H. W. Vogels noch heute zu recht.

Die Entwicklung mit naszierendem Silber in saurer Lösung, wie sie vor allem durch den Metol-Silberverstärker repräsentiert wird, ist natürlich eine ausschließlich „physikalische". Denn unter den hierbei herrschenden Bedingungen ist es wohl ausgeschlossen, daß das Bromsilber der Platte selbst auch nur in Spuren mit reduziert wird. Dagegen ist eine Beteiligung des Bromsilbers der Schicht an dem Aufbau des Bildes schon nicht mehr mit Sicherheit auszuschließen, wenn man „alkalisch-physikalisch" entwickelt (20), weil hier die Komplexsalze des Silbers mit Bromsilberlösungsmitteln, wie Sulfit oder Thiosulfat benutzt werden.

Einen Übergang zwischen der sauren physikalischen Hervorrufung, deren ausschließliche Wirkung an der Kornoberfläche selbstverständlich ist, zu der im engeren Sinne als chemischen bezeichneten Hervorrufungsart, die das ganze Korn reduziert, liefern die oben bereits aufgeführten schwachen Reduktionsmittel.

Unter diesen ist das Ferrozitrat, das, nebenbei bemerkt, ja auch bei den Carey Leaschen Darstellungsmethoden des kolloiden Silbers eine so hervorragende Rolle spielt, das eindeutigste, weil dieser Entwickler kein Sulfit enthält, das die Verhältnisse komplizieren kann.

R. Ed. Liesegang und Lüppo-Cramer haben nun a. a. O. eingehend diskutiert, woher es kommen mag, daß etwa bei der Entwicklung mit Ferrozitrat der Reduktionsprozeß sich in so charakteristischer Weise an der Oberfläche des Bromsilberkornes abspielt und dabei „farbiges“ Silber liefert, während der „rapider“ wirkende Ferrooxalat-Entwickler das ganze Korn zum schwarzen Silbergel reduziert. Sie gehen dabei zurück auf die älteren grundlegenden Arbeiten von R. Ed. Liesegang über die Silberformen, die auf Seite 296 berührt wurden und schreiben u. a.:

„Nehmen wir nun an — wofür alle unsere Erfahrungen sprechen —, daß auch bei der raschen gewöhnlichen Entwicklung mit Eisenoxalat sich A-Silber, bei der langsamen mit Eisenzitrat dagegen B-Silber bildet, so läßt sich ein Ausbleiben der Fortpflanzung des Reduktionsprozesses nach dem Korninnern bei der Hervorrufung mit Zitrat unserm Verständnis näher bringen. Das B-Silber hat eine sehr geringe spezifische Oberfläche und ist überdies am Orte seiner Entstehung gewissermaßen zusammengeschrumpft, so daß es nicht mehr in dem für die Fortpflanzung der Entwicklung erforderlichen molekularen Kontakt mit dem tieferliegenden Bromsilber des Kornes bleibt. Es bildet sich mit andern Worten nicht mehr das für die chemische Entwicklung als Zwischenstufe erforderliche Photobromid, eine Annahme, die ihre experimentelle Stütze in einem früheren Versuche von Lüppo-Cramer (21) gefunden hat: auch außerhalb der photographischen Schicht erhält man Photohaloide aus den Komponenten nur dann, wenn die spezifische Oberfläche auch des Silbers groß genug ist, d. h. wohl aus dem schwarzen Silbergel, das infolge seiner Peptisierbarkeit nachträglich auch noch in eine viel stärker disperse Form übergehen kann, nicht aber mehr aus dem kompakten grauweißen.“

Von den hier durch ihren verschiedenen Silberniederschlag

gekennzeichneten Varianten der Entwicklung hat die „farbige" seit langem praktisches Interesse beansprucht, weil man sie für Chlor- und Chlorbromsilberpapiere mit Vorteil verwendet. Sie wurde zuerst von I. M. Eder und Pizzighelli(22) 1881 beschrieben und besonders von R. E. Liesegang(23), sowie Herm. Liesegang (24) ausgebaut. Auch der Verfasser arbeitete in dieser Richtung. (25)

Neuerdings haben sich J. Milbauer und J. Lauschmann(26) in einer Arbeit: „Über den Einfluß der Desensibilisatoren auf die farbige Entwicklung" mit diesem Thema wieder befaßt, allerdings hauptsächlich nur von praktischen Gesichtspunkten aus. Der Verfasser (27) lieferte hierzu theoretische und historische Ergänzungen.

Schon von jeher wurde nun beobachtet, daß die farbige Entwicklung am besten mit dem Hydrochinon-Entwickler gelingt und es wurde von mir nachgewiesen, daß nicht etwa allein die relativ langsame Wirkung dieses Hervorrufers die Ursache seiner besonderen Eignung zur farbigen Entwicklung, sondern daß hier ein anderes Moment ausschlaggebend ist.(28)

Es war vom Verfasser(29) beobachtet worden, daß durch Zusatz von Neutralsalzen wie KNO_3 und Na_2SO_4 die Hydrochinonentwicklung beträchtlich beschleunigt wird. Diese Reaktion stellte ich in Parallele mit der ausflockenden Wirkung der Elektrolyte auf kolloide Metalle. Später(30) fand ich, daß auch zahlreiche basische Farbstoffe die Hydrochinonentwicklung beschleunigen und zwar in einem so hohen Maße, daß durch Zusatz von ganz kleinen Mengen z. B. von Phenosafranin der langsame Hydrochinonentwickler zum Rapidentwickler wird. Da nun auch die Gemische der gleichsinnig geladenen Sole von AgBr und Ag durch derartige Farbstoffe zu einem regelrechten Photobromid ausgeflockt werden(31), so lag die Annahme nahe, daß hier ein Analogon zur beschleunigenden Wirkung der Neutralsalze vorliege. Diese Vermutung wurde noch durch die weitere Beobachtung unterstützt, daß auch die (saure) physikalische Entwicklung durch saure Farbstoffe beschleunigt werden kann. (32)

Allerdings zeigten sich im weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen auch zahlreiche Ausnahmen, indem sich auch viele basische Farbstoffe fanden, die die Hydrochinonentwicklung nicht beschleunigen, sondern sie ganz erheblich verzögern. Man konnte zwar in diesen Fällen an die bekannte Schutzwirkung der Farbstoffe denken, die sich wie in andern Fällen auch gegenüber hoch-

dispersem Silber dann bemerkbar macht, wenn ein gewisser Überschuß von Farbstoff vorhanden ist,(33) doch blieb es dann unklar, warum derartig verzögernd wirkende Farbstoffe in jeder, auch der geringsten Konzentration die Entwicklung verlangsamen, während andere auch bei jeder Erhöhung der Konzentration sie beschleunigen. Zudem fand A. Steigmann(34), daß auch die Entwicklung in dem stets sauren Hydrosulfit durch Phenosafranin enorm beschleunigt wird. So stellten sich mit der Zeit so viele Ausnahmen von der ursprünglichen Regel heraus, daß auch R. E. Liesegang(35) hierauf aufmerksam machte. Er versuchte die Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe dadurch zu erklären, daß sich hierbei, wie in anderen Fällen anstatt des B-Silbers durch zwischengelagerte Farbstoffteilchen am Verwachsen verhinderte höher disperse A-Teilchen bilden, deren günstige Wirkung für die Fortpflanzung der Entwicklung oben besprochen wurde. Aber auch mit dieser Deutung kommt man nicht über die Schwierigkeit hinweg, daß sich die verschiedenen Farbstoffe so außerordentlich verschieden verhalten.

Bleibt also vorläufig noch die Frage ungeklärt, warum die Farbstoffe bei der Entwicklung ein so individuelles Verhalten zeigen und in welcher speziellen Weise sie in den Prozeß eingreifen, so muß doch betont werden, daß eine erheblich beschleunigende Wirkung nur beim Hydrochinonentwickler zu beobachten ist. Ich konnte nun aber nachweisen, daß auch hier die Beschleunigung durch Farbstoffe nur dann eintritt, wenn der Entwickler das übliche Sulfit enthält und daß bestimmte seiner in alkalischer Lösung entstehenden Oxydationsprodukte, deren Bildung eben durch das Sulfit verhindert wird, die Ursache sein müssen, daß der Hydrochinonentwickler bei Abwesenheit von Sulfit viel rascher entwickelt als in seiner normalen Zusammensetzung, während andere Hervorrufungssubstanzen sich umgekehrt verhalten. Jene Oxydationsprodukte des Hydrochinons wirken also ganz wie bestimmte Farbstoffe und die zweifellos kolloidchemische Wirkung beider auf den Entwicklungsvorgang dürfte wohl eine gleiche sein.

Eine ganz ähnliche Einbeziehung der Entwicklersubstanz selbst in den Reduktionsvorgang liegt auch der von S. E. Sheppard(36) aufgestellten Entwicklungstheorie zugrunde. Der genannte Forscher ist der Ansicht, daß eine sehr wichtige Phase der Entwicklung in der Bildung eines Adsorptionskomplexes zwischen Silberhaloid und Reduktionsmittel besteht, wobei dieser unbeständige Zwischenkomplex eine innere Umlagerung und Zersetzung zu metallischem

Silber (das vom unzersetzten Silberhaloid adsorbiert wird), oxydiertem Reduktionsmittel und Bromionen erfährt.

Anmerkungen.

1) J. M. Éder, Photochemie, Halle 1906, S. 253.
2) Z. wiss. Phot. **20**. 189. 1921; Phot. Korr. 1921. 226.
3) Phot. Korr. 1922, S. 76.
4) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. 2. Aufl. Dresden 1921. S. 44.
5) Science, Aug. 3. 1923, Vol. **58**, Nr. 1492, S. 89—91.
6) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 29.
7) Brit. Journ. of Phot. 1924, S. 384.
8) Z. f. Physik **20**. 309. 1923.
9) a. a. O. S. hierzu meine Arbeit Phot. Industrie 1924, Nr. 37.
10) Eders Jahrb. 1912, S. 113; s. auch Lüppo-Cramer, Phot. Industrie 1917, S. 401.
11) H. W. Vogel, Photochemie, 5. Aufl. bearb. von E. König, Berlin 1906, S. 45.
12) Eders Jahrb. 1912, S. 18; Kolloid-Zeitschr. **9**. 290. 1911.
13) Phot. Industrie 1915, S. 660.
14) Eders Handb., 2. Aufl., II, S. 263.
15) Kolloid-Zeitschr. **14**. 186. 1914; Eders Jahrb. 1914, S. 10.
16) Wi. Ostwald, Grundr. d. allgem. Chem., 4. Aufl., Leipzig 1909, S. 460.
17) Phot. Industrie 1923, S. 504.
18) Diese Zeitschr. **23**. 221. 1925.
19) Lüppo-Cramer, Kolloidchem. u. Phot. S. 50.
20) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 280.
21) Kolloidchemie u. Photogr. 1. Aufl. Dresden 1908, S. 74 u. f.
22) Eder, Handb., Bd. III, Halle 1903, S. 715 u. f.
23) R. E. Liesegang, Phot. Physik, Düsseldorf 1899; Photochem. Studien, ebenda 1894, I, S. 41.
24) Herm. Liesegang, Chlorsilberschnelldruckpapier, Düsseldorf 1901.
25) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1910, S. 341.
26) Camera (Luzern) 1924, Nr. 6; 1925, Nr. 7 u. f.
27) Phot. Ind. 1925, Nr. 27.
28) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte, 2. Aufl. Leipzig (E. Liesegangs Verlag, M. Eger) 1922, S. 91.
29) Kolloid-Zeitschr. **15**. 164. 1914; Phot. Korr. 1914, S. 464.
30) Kolloid-Zeitschr. **18**. 163. 1916; **19**. 17. 1916; Phot. Korr. 1916, S. 232; Negativentwicklung a. a. O. S. 94; Phot. Industrie 1922, Nr. 18.
31) Phot. Industrie 1922, Nr. 1.
32) Kolloid-Zeitschr. **28**. 174. 1921.
33) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. 2. Aufl. Dresden 1921, S. 59.
34) Phot. Industrie 1921, S. 716.
35) Phot. Industrie 1922, Nr. 27; Entgegnung von Lüppo-Cramer ebenda Nr. 34.
36) S. E. Sheppard, Phot. Korr. 1922, S. 76.

Eingegangen am 17. Juni 1925.

Zur Solarisation der photographischen Platte.

Von

J. M. Eder in Wien.

Mit 4 Figuren im Text.

Die eigentümliche Erscheinung, daß bei einer übermäßig langen Belichtung der photographischen Platte die Schwärzungskurve einen absteigenden Ast erhält, wodurch anstatt des normalen Negativs direkte Positive entstehen, ist seit den Zeiten der Daguerreotypie bekannt und viel erörtert worden (1).

Abney (2) fand, daß reduzierende Substanzen die Solarisation mehr oder weniger weitgehend verhindern und schloß aus dieser und andern Reaktionen, daß bei der Solarisation ein Oxydationsprozeß mitspiele. Lüppo-Cramer (3) bestätigte die Versuche Abneys, vertrat aber die Ansicht, daß die reduzierende Wirkung der von Abney verwendeten Körper, wie der Entwicklersubstanzen, der Nitrite und Sulfite usw. für die Reaktion nicht entscheidend sei, sondern daß es darauf ankomme, das Brom während der Belichtung zu binden. Der genannte Forscher schloß daher, daß bei der solarisierenden Belichtung eine Umkehrung des normalen photochemischen Prozesses $AgBr = Ag + Br$ eintrete, eine Auffassung, die übrigens auch von Luggin (4) vertreten wurde. Luggin hebt ausdrücklich hervor, daß die Anwendung geeigneter Absorptionsmittel für das Brom (chemischer Sensibilisatoren) das wirksamste Mittel sei, den Bromdruck möglichst niedrig zu halten und damit die Solarisation hinauszuschieben. Auch das besonders leichte Solarisieren des Jodsilbers, das schon starke Solarisation zu zeigen pflegt, ehe noch überhaupt eine direkt sichtbare Schwärzung eingetreten ist, während sich wiederum das Chlorsilber entgegengesetzt verhält, ferner auch die Abhängigkeit des Solarisationseintrittes von der Korngröße des Halogensilbers spricht für die Auffassung, daß die Solarisation auf die Umkehrung des normalen Prozesses zurückzuführen ist.

Nun kann aber auch nicht bestritten werden, daß mit fortschreitender Belichtung des Bromsilbers in der Gesamtheit des Kornes auch eine sukzessiv zunehmende Bromabspaltung eintritt. Wenn also trotzdem die gegen das Auftreten der Solarisation gerichtete Wirkung bromabsorbierender Agenzien eine Umkehrung des Prozesses bedeuten soll, so kann dies nur, wie Luggin und

Lüppo-Cramer betonen, so erklärt werden, daß der Umkehrungsprozeß sich nur an der Kornoberfläche abspielt, die allein für die Entwicklung maßgebend ist. Auch M. Andresen (5) erklärt sich für diese Auffassung der Solarisation.

Andererseits ist auch die Auffassung, daß die chemische Zusammensetzung des solarisierten Bildes eine andere sei, als die des normalen Lichtbildes, wohl noch diskutabel und bei allen diesen noch keineswegs endgültig geklärten Fragen spielt das Auftreten des sichtbar geschwärzten Silberhaloides neben der Solarisationserscheinung eine große Rolle, weshalb alle Photochemiker diesem durchaus nicht kausalen Zusammenhange viele sorgfältige Experimentaluntersuchungen widmeten.

Auch ich habe in hunderten von Fällen Solarisationserscheinungen auf allen Arten photographischer Schichten, auf Brom-, Jod- und Chlorsilberschichten, mit Gelatine, Kollodium und ohne Bindemittel erzeugt und immer wieder gefunden, daß die direkten Schwärzungserscheinungen der Silberhaloide im Lichte wohl mehr oder weniger starke Begleiterscheinungen der Solarisation des Entwicklungsbildes sind, daß es jedoch ganz leicht gelingt, sich vor der Mißdeutung der Rolle der direkten Schwärzungen zu schützen.

In einer ausführlichen Untersuchung: „Zur Deutung der photographischen Umkehrungserscheinungen“ hat nun vor kurzem Hans Arens (6) die Solarisationserscheinung auf eine neue Weise zu erklären versucht. Der genannte Autor kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Resultate, daß die Solarisation darauf beruhe, daß mit steigender Belichtung das Belichtungkeimsilber sukzesive koaguliert werde und an Größe zunehme und da es bei der Auslösung übersättigter Silberlösungen nicht so sehr auf die Größe der Keime, sondern vor allem auf deren Zahl ankomme, so nehme mit steigender Koagulation der Keime deren Fähigkeit zur Auslösung der übersättigten Silberlösung während der Entwicklung ab.

Ohne auf alle Einzelheiten der Untersuchung von Arens einzugehen, möchte ich nur das experimentum crucis ins Auge fassen, nämlich das Verhalten der bromabsorbierenden Agenzien bei der solarisierenden Belichtung. Arens findet in Übereinstimmung mit Abney, Lüppo-Cramer und meinen eigenen Befunden, daß die Umkehrung des Bildes durch Imprägnierung der Platte mit Natriumnitrit aufgehoben wird. Er ist aber der Ansicht, daß hier eine Täuschung vorliege. Da das Nitrit auch die direkte Schwärzung des Bromsilbers im Lichte beschleunigt, so nimmt Arens an, daß

diese direkte Schwärzung bei der solarisierend belichteten Nitritplatte die an und für sich auch auf dieser vorhandene Solarisation verdecke und er schließt aus seinen Schwärzungsmessungen, daß nach Abzug der direkt sichtbaren Schwärzung, die nach der primären Fixierung einer solchen Platte übrig bleibt, von der Schwärzung der entwickelten Nitritplatte die Solarisation auch auf dieser noch fast unverändert vorhanden sei.

Diese Auffassung steht mit den bisherigen Anschauungen und experimentellen Befunden im Widerspruch. Aber Arens leitet daraus einen gewichtigen Einwand gegen die Regressionstheorie ab. Das Fundamentalexperiment des Herrn Dr. Arens ist der Hauptpfeiler seines theoretischen Gebäudes und beruht auf der Annahme, daß alle früheren Experimentatoren durch das Phänomen der direkten Schwärzung, das als Begleiterscheinung der Solarisation bald stärker, bald schwächer aufzutreten pflegt, getäuscht wurden.

Nach Arens soll die direkte Schwärzung des Bromsilbers bei Gegenwart von Natriumnitrit als Bromabsorptionsmittel so intensiv sein, daß sie die Solarisation verdeckt. Arens belichtete eine Bromsilbergelatineplatte und eine ebensolche, die in 5 prozentiger Nitritlösung gebadet und getrocknet war, unter einem Eder-Hechtschen Graukeilsensitometer (Keilkonstante 0,4) zwei Stunden lang im direkten Tageslichte. Eine Platte wurde entwickelt, die andere dagegen nicht. Letztere wies eine starke direkte photochemische Schwärzung auf. Beide Platten wurden fixiert und die Schwärzungskurven aufgenommen.

Arens findet nun, daß auch die nitrithaltige Platte bei diesen enorm langen Belichtungen, die das 100000fache der latenten Bilderzeugung übersteigt, tatsächlich zu solarisieren beginnt, was ja aber von niemandem geleugnet wird. Denn das Nitrit hemmt die Solarisation zwar sehr weitgehend, für den Bereich der praktischen Photographie sogar vollkommen, es kann aber bei so enorm langen Belichtungen (2 Stunden im Tageslichte) allerdings die Umkehrung durchaus nicht vollständig verhindern.

Aber Herr Dr. Arens behauptet, er habe durch den beschriebenen Versuch bewiesen, daß das direkt sichtbare Bild eine solche Intensität besitze, daß es die Solarisation übersehen läßt.

Diese Anschauung fällt nicht nur gegenüber der Regressionstheorie der genannten Photochemiker, sondern für jede wie immer geartete Theorie und deren praktisch photographische Nutzanwendung sehr stark ins Gewicht. Weil nach all meinen Erfahrungen jenes

experimentum crucis durch Arens nicht richtig fundiert ist und daher nicht beweiskräftig erscheint, wiederholte ich neuerdings diese Versuche unter genauer Einhaltung der von Arens angegebenen Versuchsbedingungen und unter Verwendung verschiedener Platten-

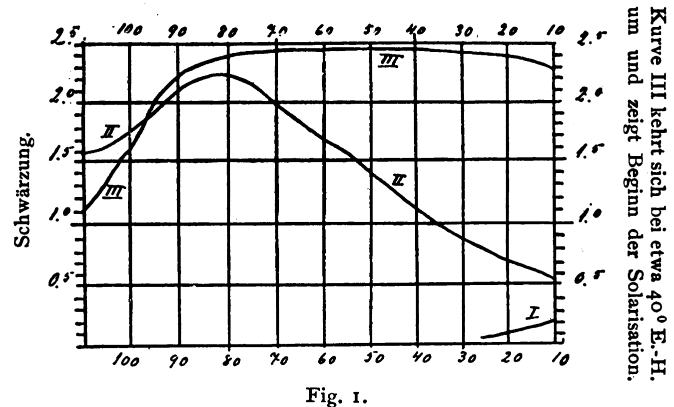


Fig. 1.
Graukeilsensitometergrade Eder-Hecht.
I. Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit.
II. Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte.
III. Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte (entwickelt).
Zunahme der Lichtmenge von 10—110° E.-H. (entspricht 1—100000).

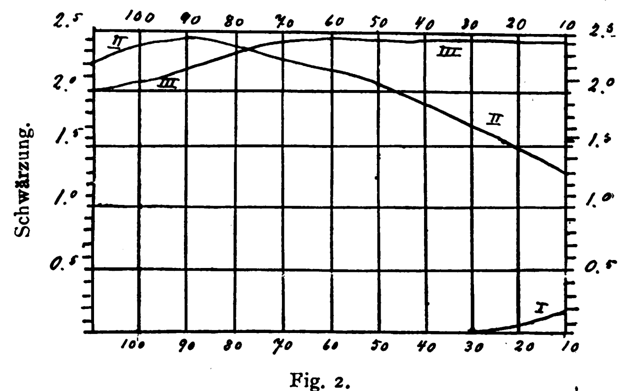


Fig. 2.
Graukeilsensitometergrade Eder-Hecht.
I. Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit.
II. Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte.
III. Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte (entwickelt).

sorten, wobei sich ganz andere Resultate ergaben als sie die Theorie des Herrn Dr. Arens verlangt und womit die vermeintliche Widerlegung der Anschauungen Lüppo-Cramers hinfällig wird.

Die beigegebenen 4 Kurvenbilder bedürfen keiner erheblichen

Erläuterung. Sie sind mit dem Eder-Hechtchen Graukeilsensitometer hergestellt. Fig. 1—3 zeigen Schwärzungen nach den für den Eintritt der ersten Solarisationsperiode charakteristischen Belichtungszeiten von 2—3 Min. diffusen Tageslichtes (an hellen März-

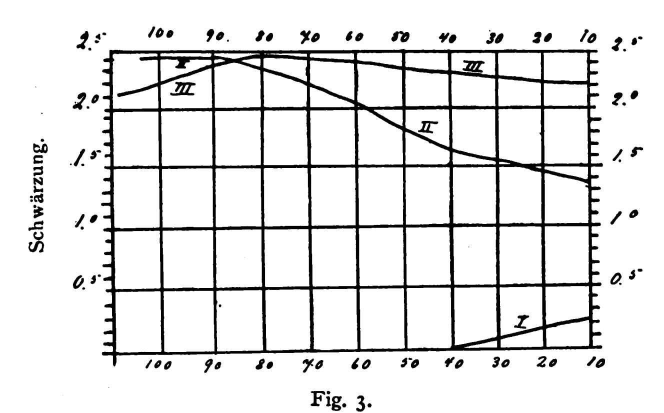


Fig. 3.
Graukeilsensitometergrade Eder-Hecht.
I. Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit.
II. Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte.
III. Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte (entwickelt).

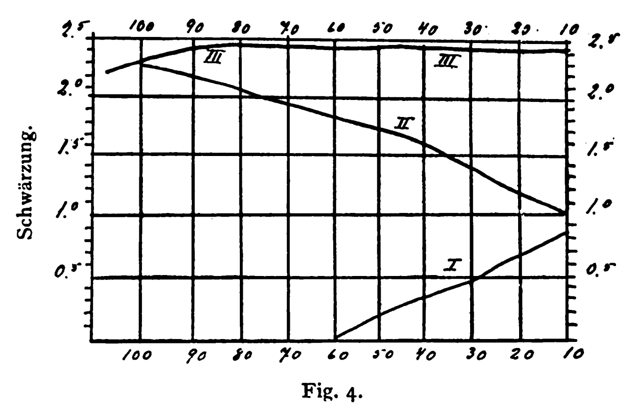


Fig. 4.
Graukeilsensitometergrade Eder-Hecht.
I. Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit.
II. Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte.
III. Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte (entwickelt).

tagen vorm. 10^h) auf verschiedenen Arten von Bromjodsilberemulsionen, die nach der Silberoxydammoniakmethode hergestellt worden waren. Kurve 1 zeigt den geringen Betrag der direkten Schwärzung auf der mit Nitrit imprägnierten Platte nach primärer

Fixierung, die so minimal ist, daß sie gegenüber den Kurven 2 (Solarisationserscheinung auf der normalen Trockenplatte) und 3 (Entwicklungsphänomen auf der mit 5%igen Nitritlösung imprägnierten Schicht) kaum ins Gewicht fällt. Erst wenn man, wie Arens, 2 Stunden lang belichtet (Fig. 4) bilden sich bei der Kurve 1 (direkte Schwärzung auf Bromsilberplatte + Nitrit) stärkere Schwärzungsbeträge aus, aber auch hier kann, wie aus dem Vergleiche ersichtlich, die direkte Schwärzung die Differenz zwischen den Kurven II und III durchaus nicht verdecken. Entwickelt wurde in allen Fällen mit Metolhydrochinon 3 Min. lang bei 18 Grad.

Für die Theorie der Solarisation kommen zunächst nur diejenigen Lichtmengen in Frage, die in den Kurvenbildern 1—3 dargestellt sind. Denn wenn man mit Arens die Belichtung so stark übertreibt, so können erneute Komplikationen eintreten, die vielleicht auch mit von der Plattensorte abhängen und so mag es sich erklären, daß Arens zu der nach den hier wiedergegebenen Schwärzungsmessungen ziemlich unverständlichen Auffassung kommen konnte, die Aufhebung der Solarisation durch Nitrit sei eine bloße Täuschung.

Zusammenfassung.

Die Angabe des Herrn Dr. Arens, daß bei einer mit Nitrit imprägnierten Bromsilbergelatineplatte die direkte photochemische Schwärzung so intensiv sei, daß sie die Solarisation verdeckt, entspricht nicht den experimentell festgestellten Tatsachen im Gebiete der gewöhnlichen Solarisationserscheinungen und die darauf basierten Schlußfolgerungen verlieren damit ihre Grundlage.

Literatur.

1) I. M. Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 307 ff.

2) Abney, Instruct. in Photogr. 1882, S. 20.

3) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1905, S. 259; „Photogr. Probleme", Halle 1907, S. 338 ff.

4) Luggin, Eders Jahrb. 1898, S. 162.

5) M. Andresen, „Das latente Lichtbild", Halle 1913, S. 36.

6) Hans Arens, „Zur Deutung der photogr. Umkehrungserscheinungen". Zeitschr. physikal. Chem. **114**. 337. 1925; Dissertation Göttingen.

(Eingegangen am 16. Juni 1925.)

Magnesiumlicht für Sensitometrie photographischer Platten.

Von

J. M. Eder.

(Vorgelegt am Pariser Internationalen Kongreß für Photographie, Juni 1925.)

Mit 1 Figur im Text.

Das an der Luft verbrennende Magnesium gibt ein dem Tageslicht ähnliches, rein weißes Licht. Sein Spektrum ist nahezu kontinuierlich und nur im Grün treten einige Linien auf (Mg 518—516, sowie die kleine MgO-Bande bei 500); dann erscheint die blaue Mg-Linie 457, sowie die ultraviolette Liniengruppe bei 383 und 372, welche insgesamt nicht störend hervortreten. In dieser Beziehung ist das Magnesiumlicht dem Kohlenbogen überlegen, der unter Umständen im Flammenbogen durch enorm starke Kohlenbanden im Beginn des Ultraviolett (Kante 388 und 359) und der schwächeren blauen Bande (Kante 421) stark diskontinuierlich wird (1).

Das Spektrum des brennenden Magnesiums ändert sich bekanntlich im Sauerstoff oder in sauerstoffreichen Zündsätzen, z. B. im Gemisch von Magnesiumpulver mit Ammoniumnitrat, wobei neue Linien und Banden auftreten, die sich der Magnesium-Oxygenflamme nähern, wobei der Aktinimus des Lichtes steigt.

Für die Verwendung des Magnesiumlichtes als sekundäres Normallicht zur Prüfung photographischer Platten kommt nur das an der Luft frei verbrennende Magnesiumband in Betracht. Die hierbei emittierte Lichtmenge schwankt bei konstantem Gewichte mehr oder weniger mit der Länge und Dicke des Magnesiumbandes, sowie mit der Art des Anzündens, so daß es nicht ohne weiteres als Normallichtquelle der Sensitometrie verwendbar ist. Diese sich hieraus ergebenden Bedenken habe ich in meiner Abhandlung: „Sensitometrie gewöhnlicher und orthochromatischer Platten“ in einem Vortrage am V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin (Zeitschr. f. wissenschaftliche Photogr. 1903) erörtert.

Später fand ich, daß unter gewissen Bedingungen das Magnesiumlicht hinlänglich konstant ist, um als sekundäre Normallichtquelle für die praktische photographische Plattenprüfung mit Nutzen verwendet zu werden.

Magnesiumband im Gewichte von 2 mg gibt beim Einhalten bestimmter Vorsichtsmaßregeln ein zur praktischen Plattenprüfung sehr gut geeignetes Normallicht.

Man spießt 2 mg Magnesiumband mit einer Stahlnadel am äußerem Ende auf, entzündet es am oberen Rande einer nicht leuchtenden Gas- oder Weingeistflamme im Abstande von 3 m vom Skalenphotometer (Sensitometer). Es muß sofort nach seiner Entzündung durch einen kleinen Ruck außerhalb des Flammenrandes gebracht werden, damit es bei vollem Luftzutritt verbrennen kann. Hält man es zu lange in die Gasflamme, so verdampft ein Teil des Magnesiums unverbrannt (bei einiger Übung erlernt man das leicht). Je dünner das Magnesiumband ist, desto leichter entzündet es sich und die Genauigkeit des Normallichtes wird erhöht.

Es ist ein Fortschritt, daß es vor kurzem den Boehm-Werken, Aktiengesellschaft in Berlin (S. 42, Luisenufer 11) gelang, das Magnesiumband extra dünn zu erzeugen, indem sie das geschmolzene Magnesium durch enge Düsen preßten und es ausgewalzt in einer Dicke von etwa 0,07 mm und in 2 mm breiten Bändern liefern (2), wogegen die Dicke des älteren gewöhnlichen Magnesiumbandes 0,16 mm bei einer Breite von etwa 3 mm ist.

Wenn man die Dicke des Magnesiumbandes messend prüft, so kann man mit der Schneidemaschine Stückchen von genügend genauem Gewicht schneiden.

2 mg Magnesium im Abstande von 3 m vor einem Skalenphotometer (Graukeil) abgebrannt geben denselben photographischen Effekt, wie eine Hefner-Amylazetatlampe mit einer Bromsilberplatte (3) im Abstande von 1 m und einer Belichtungszeit von 1 Minute. — Als Skalenphotometer benutze ich das Eder-Hechtsche Graukeilsensitometer mit der Keilkonstante 0,401. Der Graukeil ist nach dem Goldberschen Prinzip hergestellt und mit einem System von farbigen Lichtfiltern (blau, grün, gelb, rot) kombiniert, und wird von der „Photographischen Industrie-Gesellschaft Herlango" in Wien III, Hauptstraße 95, erzeugt (3). Zum Vergleiche farbenempfindlicher Platten eignet sich besonders die Type, die beiderseits Farbenfilter besitzt. Plattenformat 9:12 cm (siehe Fig. 1).

Beim Vergleiche der Empfindlichkeit der Platte liest man den Schwellenwert der Reihe der letzten Nummern ab und erkennt sehr deutlich an den dichteren Feldern die Gradation, Härte oder Weichheit zweier Platten; durch Opazitätsmessungen kann man die charakteristische Kurve bestimmen. Legt man einerseits eine gewöhnliche, andererseits eine orthochromatische Platte ein, so gibt das Magnesiumlicht annähernd die relative Expositionszeit bei Tageslicht und auch für offenes elektrisches Kohlenbogenlicht (Reinkohle) (4).

Man erkennt auch an dem Vergleiche mit der Blauempfindlichkeit, ob der Sensibilisator die Farbenempfindlichkeit auf Kosten der Blauempfindlichkeit steigerte, oder die Gesamtempfindlichkeit und die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers im Blau durch den Sensibilisator erhöht wurde, was mitunter der Fall ist, aber meistens übersehen wird.

Einen besonders guten Überblick erhält man bei der parallelen Belichtung zweier farbenempfindlicher Platten bei Magnesiumlicht und Vermittlung der Empfindlichkeitszahlen.

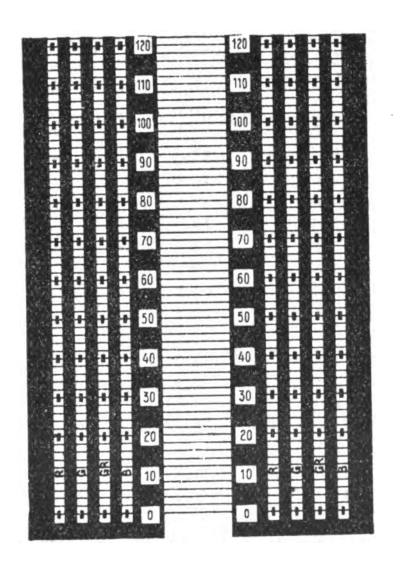


Fig. 1.
Eder-Hecht-Graukeil-Sensitometer mit doppelter Farbskala.

Beifolgende Tabelle gibt den Wert der Skalengrade des Eder-Hecht-Sensitometers an und die wirkenden Sekundenmeterkerzen; daneben die Scheinergrade (rotierende Scheibe, mit Benzinkerze 1 m Distanz und 1 Min. Exposition). Die Hurter- und Driffieldgrade sind nicht streng vergleichbar; die Näherungswerte der Tabelle dienen nur zur Orientierung auf Grund zahlreicher vergleichender Proben, wie ich sie in der Phot. Industr. und in der Phot. Rundschau 1924 beschrieben habe.

Kennt man die relative Empfindlichkeit gewöhnlicher oder farbenempfindlicher Platten bei Magnesiumlicht, so hat man eine konstante Relation der praktischen Exposition bei Tageslicht. Man muß berücksichtigen, daß die spektrale Verteilung der Helligkeit

Reduktionstabelle für Sensitometergrade.

von J. M. Eder.

* Mit Magnesium-Normallicht (2 mg Magnesium im Abstande von 3 Meter) oder Amylazetat-Normallicht (Abstand 1 Meter, Belichtungszeit 1 Minute).

** Mit Scheiners Benzinlampe (Abstand 1 Meter, Belichtungszeit 1 Minute).

Klassifikation der Platten	Relative Empfindlichkeit	Schwellenwert in Sekundenmeterkerzen	Sensitometerzahl (Grade) nach		
			Eder-Hecht-Graukeilsensitometer Keilkonstante 0,40*	Scheiner**	Hurter und Driffield nach Eder (1924)
Gaslichtpapier	0,47	36,9	2		
	0,57	30,6	4		
	0,69	25,8	6		
	0,83	21,3	8		
	1,00	17,8	10		
	1,20	14,6	12		
	1,45	12,0	14		
Bromsilberkontaktpapier	1,74	10,2	16		
	2,09	8,4	18		
	2,52	7,1	20		
	3,03	5,8	22		
	3,65	4,9	24		
	4,39	4,0	26		
Bromsilberpapier für Vergrößerungen	5,28	3,3	28		
	6,35	2,8	30		
	7,64	2,3	32		
	9,19	1,9	34		
	11,05	1,6	36		
	13,3	1,3	38		
	16,0	1,1	40		
	19,3	0,93	42	1	6
	27,9	0,62	46	2	8
Kino-Positivfilms und Diapositivplatten	33,5	0,53	48	3	10
	40,3	0,44	50	4	13
	48,5	0,36	52 }	5	17
	58,3	0,30	54 }		
	70,2	0,25	56	6	22
	84,4	0,21	58	7	27
	102	0,19	60 }	8	35
	122	0,14	62 }		
Gewöhnliche Amateur-, Porträt- und Landschaftsplatten	147	0,12	64	9	45
	177	0,10	66	10	56
	213	0,08	68	11	72
Rapidplatten	256	0,07	70 }	12	91
	308	0,06	72 }		
	370	0,05	74	13	117
	445	0,04	76 }	14	150
	536	0,033	78 }		
Kino-Negativfilms, Extra-Rapidplatten	645	0,028	80	15	190
	776	0,023	82	16	240
	934	0,019	84	17	308
	2123	0,016	86	18	390
Ultrarapidplatten	1351	0,013	88	19	500

Reduktionstabelle für Sensitometergrade (Fortsetzung).

Klassifikation der Platten	Relative Empfindlichkeit	Schwellenwert in Sekundenmeterkerzen	Sensitometerzahl (Grade) nach		
			Eder-Hecht-Graukeilsensitometer Keilkonstante 0,40*	Scheiner**	Hurter und Driffield nach Eder (1924)
Ultrarapidplatten	1625	0,011	90	20	636
	1955	0,009	92	21	800
	2352	0,007	94	22	
	2829	0,006	96		
	3404	0,005	98		
	4094	0,004	100		
	4926	0,0036	102		
	5930	0,0030	104		
	7130		106		
	8589		108		
	10320		110		
	12400		112		
	14900		114		
	18009		116		
	21600		118		
	26000		120		

der Spektralfarben im Tageslichte mit dem Sonnenstande und der Bewölkung stark schwankt (6). Die Prüfung bei Magnesiumlicht ist von solchen Schwankungen unabhängig and die Belichtungszeiten können den Variationen des Tageslichtes angepaßt werden; die Relation gegenüber elektrischem Bogenlicht mit Reinkohle (frei an der Luft) ist konstant (5).

Die Skala des hier erwähnten Sensitometers und der Magnesiumeinheit reicht für alle Platten auch höchster Empfindlichkeit aus.

Sehr wenig empfindliche Gaslichtpapiere oder Diapositiv- oder photomechanische Platten prüft man mit 6 mg Magnesium (drei Stückchen des Normalbandes) bei einem Abstande von 50 cm. Die Lichtmenge ist dann 108 mal so groß, was man in Rechnung setzt.

Die hier beschriebene Versuchsanordnung mit doppelten farbigen Sensitometerskalen ist, wie auch Lüppo-Cramer bemerkt (7), dem Photographen zu empfehlen, da es bei einer guten Skale in einfacher Weise die Möglichkeit einer raschen Orientierung über die Empfindlichkeit, die Gradation und die Leistungsfähigkeit lichthoffreier oder farbenempfindlicher Platten sofort erkennen läßt. Die Methode ist zu empfehlen, wenn man sich, ohne viel Material zu vergeuden, an der Hand einer einzigen Platte rasch ein weitgehend zutreffendes Urteil über ein Fabrikat bilden will.

Anmerkungen.

1) Das Spektrum des an der Luft und im Gemisch mit Nitraten brennenden Magnesium ist von mir in dem „Atlas typischer Spektren von Eder und Valenta", 2. Aufl. 1924, herausgegeben von der „Akademie der Wissenschaften in Wien" I, Universitätsplatz, heliographisch abgebildet und die Wellenlängenmessungen mitgeteilt. — Über die Magnesiumoxydbanden bei großer Dispersion s. Eder, Das Flammen- und Funkenspektrum des Magnesiums (Denkschriften der „Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien", April 1903; auch Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, 1904, I, S. 50 und 410); ferner: Eder, Photometrische Untersuchungen über chemische Helligkeit des brennenden Magnesiums, Aluminium und Phosphor (Sitzungsberichte der Akad. d. Wissenschaften Wien, Mathem. naturwissensch. Klasse Abt. IIa, Bd. 112, April 1903; auch Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, 1904).

2) Die Boehmwerke verwenden diese extra dünnen Magnesiumbänder mit sehr gutem Erfolge in einer Breite von 5—10 mm in eigens konstruierten Magnesiumhandlampen, die sehr kompendiös sind und unter dem Namen „Böhms Sonne in der Westentasche" in den Handel gebracht werden. Diese sehr dünnen Bänder lassen sich leicht anzünden und brennen mit breiterer Flamme als älteren Magnesiumbänder; dies ist für Porträt- und Innenaufnahmen vorteilhaft.

3) Zur Eichung des Magnesiumlichtes auf die Amylazetatlampe oder andere Normallichtquellen benütze ich reine Bromsilberplatten, die mir die Trockenplattenfabrik der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (Agfa) freundlichst zur Verfügung stellte. Jodbromgelatine zeigt eine etwas höhere Empfindlichkeit für Grün. Jedoch ist der Effekt bei der Eichung von Lichtquellen so gering, daß er auf die Ergebnisse praktisch keinen nennenswerten Einfluß nimmt. — Selbstverständlich zeigen orthochromatische Platten beim gelben Amylazetatlicht höhere Empfindlichkeit und andere Farbeneffekte; andererseits ist es ein sehr großer Vorzug des Magnesiumlichtes, daß seine Sensitometeranzeigen annähernd für Tageslicht und elektrisches Kohlenbogenlicht gelten.

4) Phot. Korresp. 1920, S. 1. — Ferner Eder, Ein neues Graukeilsensitometer, bei W. Knapp, Halle 1920.

5) Ich ermittelte die relative Expositionszeit von panchromatischen Platten mit Pinachrom und einem Satz von Dreifarbenlichtfiltern und fand

	für Blau	Grün	Rot
für Magnesiumlicht	1	1,2	0,7
für elektrisches Bogenlicht (Reinkohle)	1	1,1	0,5

6) Vgl. Dorno, Physik der Sonnen- und Himmelsstrahlung. 1919. Vieweg, Braunschweig. — C. Dorno, Klimatologie im Dienste der Medizin. 1920. — Schon im Jahre 1902 publizierte ich, daß an sonnigen Landschaftsaufnahmen im Herbste die relative Expositionszeit für Dreifarbenphotographie hinter Violett, Grün und Rot wie 1 : 3 : 2,2 ist, aber bei Nebelwetter 2 : 3 : 1,5 wird (s. Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, 1904, IV, S. 30).

7) „Camera", Phot. Zeitschr., Luzern 1924, II, S. 116; Phot. Rundschau 1920, S. 195.

Eingegangen am 16. Juni 1925.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.



ZEISS

Episkope = Epidiaskope
Projektions-Apparate

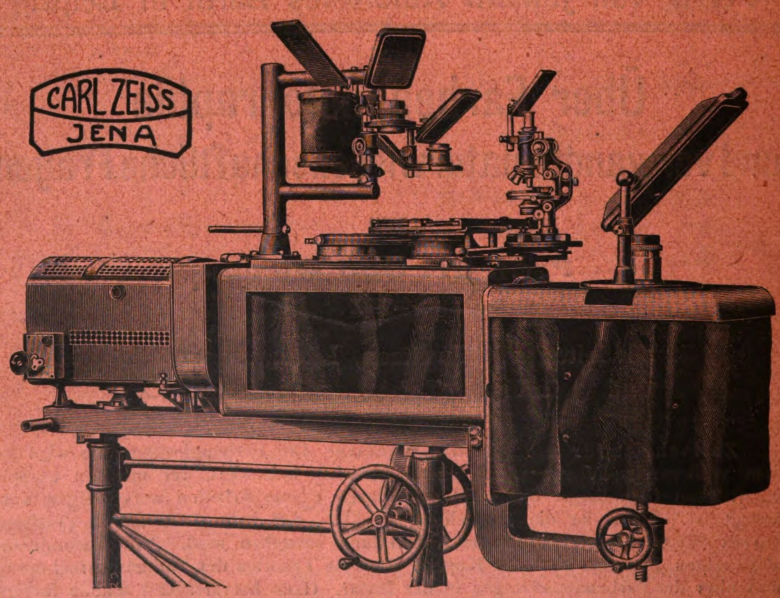
für den Unterricht

Mikrophotographische Apparate

Photographisches Okular
Phoku
zur Herstellung mikroskopischer Aufnahmen während der Beobachtung

Dunkelfeldbeleuchtungen
mit
Paraboloid-Kondensor
Wechsel - Kondensor
Kardioid - Kondensor

Druckschriften und jede Auskunft auf Wunsch kostenfrei von
CARL ZEISS, JENA



Epidiaskop, eingerichtet für die Projektion im auffallenden und durchfallenden Licht und für die Projektion mikroskopischer Präparate

Metzger & Wittig, Leipzig.

XXIII. Band. Heft 12.

ZEITSCHRIFT
für
wissenschaftliche Photographie
Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

insbesondere von

H. Kayser
o. em. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum
o. ö. Professor an der Universität Gießen





1925

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Salomonstraße 18b

Bestellungen auf die Zeitschrift werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Ausland Rm. 24.— bei direkter Zusendung einschließlich Porto im Inland Rm. 24.40, im Ausland Rm. 24.80.

November 1925

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Seite

Rudolf Feick und Karl Schaum. Über die Natur der Photohaloide und verwandter Stoffe. Mit einer Figur im Text 389

Felix Formstecher, Das alkalische Fixierbad im Auskopierprozeß. Mit 9 Figuren im Text 412

Titel, Inhaltsverzeichnis, Namen- und Sachregister des XXIII. Bandes.

Anfragen und Manuskriptsendungen sind zu richten an

Professor Dr. K. Schaum, Gießen, Wilhelmstr. 14.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien sowie deren Verleger um Zusendung von Rezensionsexemplaren, damit eine schnelle und vollständige Berichterstattung möglich ist.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XXIII. Band. 1925. Heft 12.

Über die Natur der Photohaloide und verwandter Stoffe.

Von

Rudolf Feick und Karl Schaum.

Mit einer Figur im Text.

§ 1.

Als vor nunmehr rund 25 Jahren die Frage nach der chemischen Natur der sogenannten Photohaloide und des latenten photographischen Bildes in den Brennpunkt wissenschaftlichen Interesses rückte, wurden in dichter Aufeinanderfolge drei wesentlich verschiedene Theorien ins Treffen geführt, die sich auch heute noch schroff gegenüberstehen. Die schwächste Stellung nimmt, so scheint es, die rein physikalische oder Strukturtheorie ein; sie dürfte kaum fähig sein, die ganze Menge fraglicher Erscheinungen befriedigend zu deuten. Was den Widerstreit zwischen Subhaloid- und Silberkeimtheorie anbetrifft, so hat letztere, abgesehen davon, daß sie in bezug auf Einfachheit und mathematische Zugänglichkeit ihres grundlegenden Erklärungsprinzips der andern weit überlegen ist, in den letzten Jahren auch eine beachtenswerte Reihe experimenteller Unterlagen erhalten. Es hat den Anschein, als sollte die Keimtheorie letzten Endes das Feld behaupten. Es soll unsere Aufgabe sein, zu diesem Ziel einen Beitrag beizusteuern.

§ 2.

Es läßt sich eine ganz stattliche Reihe experimenteller Untersuchungen anführen, deren Ergebnisse mit vollem Recht für die Begründung der Silberkeimtheorie ausgewertet werden. Baur zeigte, daß man künstliche Photohaloide aus kolloidalem Silber und Chlorsilbersol herstellen kann, die eine vorzügliche Übereinstimmung ihrer Eigenschaften mit den natürlichen Photohaloiden aufweisen. Reinders zerlegte umgekehrt künstliche Photohaloide in Halogensilbersol und Silbersol. Die Ostwald-Schaum-Scheffersche Theorie der Entwicklung ist nicht besser zu fundieren als durch

Annahme von Silberkeimen im latenten Bild. Reinders fand weiterhin, daß das Verhalten der Photohaloide bei der Thermoanalyse ganz dem eines Gemisches von Silber und normalem Halogensilber entspricht. Lorenz und Hiege beobachteten im Ultramikroskop hellaufleuchtende, lebhaftes Wachstum zeigende Teilchen, deren Entstehung vom ersten Augenblick an verfolgt werden konnte. Die trotz aller Versuche noch recht ungewisse Existenz von Silbersubchlorid oder -subbromid läßt die Annahme eines so unbeständigen Körpers gerade in der photographischen Platte als ziemlich gezwungen erscheinen. Es häufen sich die Fälle, wo bei ganz analogen Verbindungen mit erdrückender Wahrscheinlichkeit der Zerfall in Metall und Halogen angenommen werden muß: so tun es Norris beim Bleibromid, Siedentopf beim gefärbten Steinsalz, Woehler bei den Aziden.

Man sollte meinen, daß angesichts dieser Fülle von Material eine Subhaloidtheorie nicht mehr vertreten werden könnte. Nichtsdestoweniger kennen wir noch eine Gruppe namhafter Verteidiger dieser älteren Theorie: J. M. Eder, A. P. H. Trivelli, Joh. Plotnikow u. a. Der Grund dafür ist nicht schwer zu finden: alle aufgezählten Beweise für die Keimtheorie sind an irgendeiner Stelle nicht stichhaltig. Bei einer Auffassung der adsorptiven Bindung als einer festen Lösung in der Oberfläche verschwindet ohnehin jeder charakteristische Unterschied zwischen Subhaloid- und Silberkeimtheorie. Denn wenn schon die Photohaloide als einphasige Systeme aufgefaßt werden, reduziert sich die Frage, ob Subhaloid oder freies Silber überhaupt vorhanden ist, auf die andere: ob dem Subhaloid ein nennenswerter Stabilitätsbereich innerhalb der allein vorhandenen Phase, der festen Lösung, zukommt. Wenn das Subhaloid überhaupt existenzfähig ist, muß es als in der festen Lösung $Ag + AgCl$ unter allen Umständen anwesend betrachtet werden; lediglich der jeweilige Prozentsatz ist dann durch Gleichgewichtsverhältnisse bestimmt. Zwar sprechen die Reinderschen Erstarrungskurven für die Gegenwart von nicht gelöstem Silber im Photohaloid; aber Baur und Sichling haben elektrometrisch Potentialkurven gefunden, die gerade umgekehrt auf Silbersubchlorid schließen lassen. Die Theorie der Entwicklung ist schließlich ohne unüberwindliche Schwierigkeiten auch mit einer Subhaloidtheorie des latenten Bildes zu vereinen. Analogieschlüsse von andern Lichtreaktionen her bringen niemals apodiktische Gewißheit. Am zuverlässigsten erscheint noch der ultramikroskopische Beweis von

Lorenz und Hiege. Doch auch hier erhebt sich ein gewisser Zweifel: könnten diese ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen nicht ebenso gut auch Teilchen eines Subchlorids sein, trotz ihres lebhaften Glanzes und ihrer bedeutenden Agglomerationsfähigkeit? Jedenfalls ist nicht bewiesen, daß Subhaloidteilchen jene Eigenschaften nicht besitzen, wenn es auch in der Tat nicht gerade anzunehmen sein mag, daß sie ebenso stark lichtbrechend und wachstumsfähig seien wie die als Vergleichsobjekt herangezogenen Goldteilchen im Rubinglas.

Wenn es klipp und klar dargetan werden soll, daß das latente Bild oder die Photohaloide metallisches Silber enthalten, nicht Subhaloid, so ist zu fordern, daß an ihnen eine Eigenschaft aufgezeigt werde, die schlechterdings durch nichts anderes als durch die Beimengung eines Metalles hervorgerufen sein kann. Woehler und Krupko (1) haben diese Notwendigkeit klar erkannt und konsequent ihrer Beweisführung zugrunde gelegt: sie beweisen den glatten Zerfall ihrer Azide in Metall und Stickstoff durch die ganz ungeschmälerte Schlagempfindlichkeit der belichteten Präparate. Dies konnte nur bei der Beimengung eines gänzlich inerten Stoffes, wie es das freie Metall ist, möglich sein, nicht bei Gegenwart eines gewiß hochexplosiven Subazids. Nur in einem für uns indes recht wesentlichem Punkte erscheint ein weiterer Ausbau der Woehlerschen Beweisführung wünschenswert: die Anfangsstadien müßten noch kontrolliert werden; allerdings dürften sie nach der angegebenen Methode schwerlich mit der nötigen Sicherheit zu erfassen sein.

§ 3.

Auf der Suche nach einer typischen Metalleigenschaft, die im Falle der Photohaloide das anwesende Metall unweigerlich verraten sollte, war nun große Vorsicht geboten. Viele der bekannten Metalleigenschaften verlieren bei der Form, in der hier das Metall vorliegt, jede Bedeutung als unterscheidendes Merkmal, die optischen Eigenschaften (Absorption, Brechungs- und Beugungsvermögen, elektrische Leitfähigkeit) sowohl als auch die chemischen und mechanischen (Härte, Duktilität, Kristallcharakter, Schmelzpunkt). So erscheint z. B. die Beweiskraft der Tubandtschen (2) Versuche über die Gleichstromleitung in Photohaloid als nicht ganz überzeugend, schon in Anbetracht der minimalen abgeschiedenen Silbermengen, die die Fehlergrenze kaum überschreiten. Auch Lorenz (3) hat einen Ansatz in der fraglichen Richtung unternommen: die Ultramikronen

in der Chlorsilberschmelze sollen deshalb als Metallteilchen betrachtet werden, weil Silberchlorür bei der Temperatur der Schmelze gar nicht beständig sein könne. Indes sind die energetischen Verhältnisse im Gebiet der Subhaloide reichlich ungewiß. Jedenfalls hat sich ein ganz analoger, allerdings zum Schutze der gerade entgegengesetzten Meinung angeführter Beweisgrund nicht aufrecht erhalten lassen: zwischen dem Siedepunkt der Alkalimetalle und dem Entfärbungspunkt der mit dem Dampf solcher Metalle gefärbten Alkalihaloide besteht nach Woehler und Kasarnowsky (4) nicht der von Siedentopf geforderte Zusammenhang.

Die gesteigerte lichtelektrische Empfindlichkeit des gefärbten Steinsalzes, auf die sich Giesel (5) beruft, dürfte schon eher eine ausschließlich Metallteilchen zuzuschreibende Wirkung und (s. dagegen Woehler und Rodewald (6)) von den in dieser Hinsicht uns allerdings gänzlich unbekannten Subhaloiden nicht in dem gleichen Ausmaße zu erwarten sein. Außerdem ist für diese Theorie durch die Untersuchungen von Wood, Kossonogoff, Elster u. Geitel, Pohl u. Pringsheim über die farbigen Häutchen auf Alkalimetallen eine Art Präzedenzfall geschaffen worden.

Allen Anforderungen, die gestellt werden müssen, dürfte aber in ausgezeichneter Weise eine andere Größe, die für Metalle typisch ist, genügen: die Dielektrizitätskonstante (DK.). Die DK. der Schwermetallsalze reichen kaum bis an 30 heran; bei den Subhaloiden wird man Werte von 40—50 noch nicht für ausgeschlossen halten dürfen, da sich in vielen Beispielen die Regel bestätigt, daß bei wachsendem Prozentgehalt an Metall auch die DK. der betr. Verbindungen wächst. Ein noch höherer Wert würde aber im ganzen Bereich der bekannten Salze und Mineralien einzig dastehen. Andrerseits ist bekanntlich die DK. der Metalle so extrem hoch, daß man bis jetzt nur beim Quecksilber nach einer kürzlich gefundenen Methode auf eine zahlenmäßige Bestimmung rechnen kann. Ein wenn auch außerordentlich geringer Metallgehalt des Photohaloids würde sich also durch eine merkliche Änderung der DK. des ganzen Materials anzeigen, wenn man annehmen darf, daß die Teilchengröße ohne meßbaren Einfluß auf die DK. ist, und daß der für die Messung erfaßbare Wert nach einem Gesetz zustande kommt, das nicht gar zu sehr von der einfachen Mischungsregel abweicht.

Es erscheint allerdings von vornherein als durchaus fraglich, ob eine solche arithmetische Mischungsregel, wie sie für kontraktions-

freie Flüssigkeitsgemische von Silberstein (7) aufgestellt worden ist, auch nur angenähert gelten werde. Wenn man sich indessen den Verlauf der elektrischen Kraftlinien in einem Medium zu konstruieren sucht, das von winzigen Partikelchen eines stärkeren Dielektrikums durchsetzt ist, so stößt man bei jeder andern Annahme auf nicht geringe Schwierigkeiten in bezug auf die Herstellung eines geschlossenen Kraftlinienverlaufs. Man wird selbstredend nicht den Gewichts-, sondern den Volumengehalt des Photohaloids an Metall in Ansatz zu bringen haben. Nach den bisherigen Erfahrungen besteht kein zwingender Grund, nicht in erster Annäherung an der einfachen Mischungsregel festzuhalten. Bei organischen Flüssigkeiten ist gerade der Umstand, daß die Regel sehr angenähert gilt, vielfach ausgenutzt worden, nachdem Drude (8) mit dem Beispiel vorangegangen war. Wenn auch zweifellos gewisse Abweichungen von der direkten Proportionalität zwischen der Änderung der DK. und der Änderung der prozentischen Zusammensetzung vorliegen, so steht doch außer Frage, daß die Monotonie der Änderung gewahrt bleibt.

Andrerseits ist aber auch die von Wintgen (9) angegebene Formel

$$n_s \cdot v_s = k_1 (1 - x) n_m \cdot v_m + k_2 \cdot x \cdot n_d \cdot v_d$$

(s = Sol, m = dispergierendes Medium, d = Dispersum, n = Brechungskoeffizient, v = spezif. Volumen, x = Gewichtsanteil an Dispersum im Sol, k = Konstanten) für den Brechungskoeffizienten eines Sols nichts anderes als diese Mischungsregel: die Zeit, die das Licht braucht, um eine bestimmte Strecke im Sol zu durchlaufen, ist gleich der Summe der Zeiten, die es zum Durcheilen von Dispersionsmittel und disperser Phase, wie es sie auf seinem Wege antrifft, braucht. Daraus würde sich allerdings für die DK. ein anderes Gesetz ergeben. Denn da nach der sog. Maxwellschen Relation der elektromagnetischen Lichttheorie

$$n_1^2 : n_2^2 = \varepsilon_1 : \varepsilon_2$$

ist (ε = DK), würde folgen:

$$\varepsilon_s \cdot v_s^2 = k_1^2 (1 - x)^2 \cdot v_m^2 \varepsilon_m + 2 k_1 k_2 x (1 - x) \sqrt{\varepsilon_m \cdot \varepsilon_d} \cdot v_m v_d + k_2^2 x^2 n_d^2 v_d^2;$$

oder wenn wir, da x sehr klein ist, alle in x quadratischen Glieder vernachlässigen:

$$\sqrt{\varepsilon_d} = \frac{\varepsilon_s v_s^2 - (1 - 2x) k_1^2 v_m^2 \varepsilon_m}{2 k_1 k_2 v_m \cdot v_d \sqrt{\varepsilon_m} \cdot x}.$$

Bedenkt man, daß zwischen v_s und v_m keine erhebliche Verschiedenheit besteht, daß dagegen v_d wesentlich kleiner ist als v_m, so erkennt man leicht, daß diese Formel von einem genügend kleinen x an stets höhere Werte für ε_d liefert als die Formel

$$\sqrt{\varepsilon_d} = \sqrt{\frac{\varepsilon_s - (1 - x)\,\varepsilon_m}{x}},$$

die aus der einfachen Mischungsregel folgt. Es wird daher nichts verschlagen, wenn wir uns, ohne das Risiko der vielleicht richtigeren, aber bekanntlich auch reichlich ungenauen Wintgenschen Formel zu übernehmen, dennoch an die einfache Mischungsregel halten. Das, was die Rechnung zeigen soll und auch in der Tat zeigt, würde bei Anwendung der verfeinerten Formel nur noch viel mehr ins Auge springen, ohne aber dadurch an wirklicher Zuverlässigkeit zu gewinnen.

Einen Fingerzeig über die innere Ursache der groben Unregelmäßigkeiten bei der Messung der DK. von Mischkörpern kann man aus den Arbeiten von Wiener (10) entnehmen, wonach sich die DK. eines geschichteten Dielektrikums nach einer der beiden Formeln

$$\varepsilon_s = x\,\varepsilon_d + (1 - x)\,\varepsilon_m \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\varepsilon_s} = \frac{x}{\varepsilon_d} + \frac{1 - x}{\varepsilon_m}$$

berechnen läßt, je nachdem der elektrische Kraftfluß zu den Schichtgrenzen parallel oder normal ist. Angeregt durch seine Beobachtungen über die elektrische Leitfähigkeit hat kürzlich Lichtenecker (11) die Formel

$$\log \varepsilon_s = x \cdot \log \varepsilon_d + (1 - x) \log \varepsilon_m$$

aufgestellt, die sich mit den von Ficker (12) gemessenen DK.-Werten in Einklang befindet. Dabei sollen überdies die DK.-Werte von Gestalt, Lage und Anordnung der eingelagerten Teilchen weitgehend unabhängig sein. Der Geltungsbereich dieser Formel ist indes bis jetzt fast unerforscht. Die Drudeschen Benzol-Acetongemische liegen weit außerhalb desselben; denn Drude mißt z. B. für eine Mischung (s. später) von 40 Gew.-Proz. Aceton ($\varepsilon_1 = 20{,}5$) und 60 Gew.-Proz. Benzol ($\varepsilon_2 = 2{,}26$) $\varepsilon = 8{,}43$, während sich nach der arithmetischen Mischungsregel in Gewichtsprozenten 9,56, in Raumprozenten 9,19, nach der logarithmischen Mischungsregel aber nur 5,22 ergibt. Wir wollen uns daher auch auf die Lichteneckersche Formel nicht stützen. Übrigens würden sich bei Zugrundelegung dieser Formel ε_d-Werte errechnen, die unsere nach der arithmetischen Regel berechneten oft um mehr als das Tausendfache übertreffen!

Die ersten planmäßigen Versuche zur Bestimmung der DK. eines Metalles scheinen, sofern die sehr vollständige Bibliographie von Mathews(13) zuverlässig ist, Boccara und Pandolfi(14) gemacht zu haben; sie bestimmten für reines Paraffin $\varepsilon = 2,35$ und fanden für ein Gemenge aus gleichen Raumteilen Paraffin und Eisenfeilicht $\varepsilon = 14$, einen eigenartig niedrigen Wert. Zum mindesten lehrt aber dieses Ergebnis, daß die tatsächlich gemessene DK. nicht höher, eher sogar viel niedriger als die nach der Mischungsregel zu erwartende sein wird. Ein positives Resultat unserer Versuche ist also ohne Zweifel als beweiskräftig für die Anwesenheit von Metall anzusehen, ein negatives hingegen noch nicht ohne weiteres ausreichend, um auf die Abwesenheit von Metall zu schließen.

Ähnliche Untersuchungen liegen vor von Beaulard(15) über Kupfer in Paraffin und von Hlawati(16) über Quecksilber in Fett. Zur Berechnung solcher dispersoider Mischkörper hat sich merkwürdigerweise eine Formel als einigermaßen geeignet erwiesen, von deren theoretischer Unrichtigkeit man überzeugt sein darf, da sie mit einem gesicherten Satze der Elektrostatik(17) in Widerspruch steht: es ist die von Clausius(18) und Poincaré(19) auf Grund der Mosottischen Theorie der Dielektrika abgeleitete, auch unter dem Namen Lorenz-Lorentz(20) gehende Formel

$$\varepsilon = \varepsilon' \frac{1 + 2x}{1 - x},$$

wo x den Raumanteil an leitenden Molekülen, ε' die DK. des einbettenden Mediums bedeutet. Für unsere Zwecke ist aber diese Formel gänzlich unbrauchbar, da nach den zuverlässigen Messungen Millikans(21) schon im Gemisch mit spezifisch gleich schwerem Chloroform-Benzol das schlecht leitende Wasser als unendlich guter Leiter angesehen werden darf.

Welche Rolle gewisse Verunreinigungen bei der Ermittelung der DK. spielen, ist bis jetzt gänzlich unbekannt. Während z. B. nach Lenert(22) die DK. des Bleichlorids sehr von seiner Reinheit abhängt, wird die der Alkaliphosphore durch den Zusatz eines Schwermetallsalzes nicht merklich geändert (Winawer(23). Bei mechanischen Gemengen ist Kugelgestalt der suspendierten Teilchen Voraussetzung für die Gültigkeit der Clausius-Mosottischen Formel. Weichen die Teilchen von der Kugelgestalt ab, so hängt die DK. außerdem von ihrer Form und Lagerung ab. Ein beredtes Beispiel für die hohe Bedeutung dieser Faktoren bilden

die Messungen am Vanadinpentoxydsol, dessen DK. beim Altern nach Errera (24) bis auf 400 steigt, ein Phänomen, das sich schließlich mit der Debyeschen Theorie der Dipole erklären läßt. Die hohe DK. des natürlichen Rutils ($\varepsilon = 117$) bildete eine Zeitlang ein fesselndes Untersuchungsobjekt, bis sich herausstellte, daß künstliches, elektrolytisch hergestelltes Titanoxyd nicht diese hohe DK. besitzt ($\varepsilon = 7{,}7$), und daß der höhere Wert beim natürlichen nicht dem Mineral selbst eigen, sondern auf Metallgehalt zurückzuführen ist.

§ 4.

Wir verfuhren bei unseren Messungen nach der sog. „zweiten" Drudeschen Methode des Meßverfahrens mittels elektrischer Drahtwellen, die von Drude (25) speziell für die Untersuchung solcher Körper ausgebildet worden ist, von denen nur kleine Mengen zur Verfügung stehen. Die Methode bedient sich der Phasenänderung, die eine elektrische Welle bei der Reflexion je nach der Kapazität des reflektierenden Kondensators erleidet. Die Herleitung der Beziehungen findet man bei Drude. Wir arbeiteten mit einer Welle von 64,6 cm Länge. Die Apparatur ist in der Dissertation des einen von uns (28) beschrieben; sie wurde vom physikalischen Institut unserer Universität zur Verfügung gestellt, wofür wir Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. W. König zu großem Dank verpflichtet sind.

Die Genauigkeit der Messung beträgt, wenn man einen Fehler von 1 mm bei der Einstellung zuläßt, noch 2—3 %. Dabei muß das Kölbchen so gewählt sein, daß die Einstellung nicht allzusehr von dem Optimum bei etwa $^1/_8$ der Wellenlänge in Luft abweicht.

Nach dieser Methode bestimmt man die DK. eines festen Körpers auf Grund des Satzes, daß die DK. eines Flüssigkeitskondensators durch die Einführung eines festen Körpers nicht geändert wird, wenn sie vorher durch Mischen auf die DK. des Körpers gebracht worden ist. So ging schon Ferry vor, auch Starke (26), insbesondere aber Drude und Schmidt (27).

Das ganze Verfahren reduziert sich also darauf, den zu untersuchenden Körper in eine Reihe von Flüssigkeiten mit gleichmäßig steigender DK. einzubringen und nachzusehen, bei welchem Gemisch hierbei keine Änderung in der Einstellung des Resonanzmaximums hervorgerufen wird, ev. noch eine Interpolation zwischen benachbarten Werten vorzunehmen. Als Eichflüssigkeiten dienten

die schon von Drude angewandten Benzol-Aceton- und Aceton-Wassergemische; die Drudesche Skala wurde noch durch eine Zahl von Zwischenstufen (s. Tab.) ergänzt.

Benzol-Aceton-Gemische (bei 19° C).

Gew.-Proz. Aceton	0,0	2,8	5,3	7,1	9,8	13,2	16,6	20,0	25,5
DK. = ε	2,26	2,60	2,96	3,20	3,56	4,07	4,58	5,09	6,00
$-\Delta\varepsilon$ pro Grad	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,3	0,3	0,3	0,35

31,0	35,5	40,0	44,8	49,5	56,1	62,7	69,4	77,1	84,7	92,2	100
6,90	7,67	8,93	9,28	10,2	11,6	13,0	14,3	15,8	17,3	18,9	20,5
0,4	0,4	0,4	0,45	0,45	0,5	0,5	0,5	0,5	0,55	0,55	0,6

Aceton-Wasser-Gemische.

Gew.-Proz. Aceton	97,5	94,9	92,4	89,9	85,0	80,2	75,8	71,4	66,9
DK. = ε	22,0	23,5	24,9	26,2	28,8	31,3	33,8	36,3	38,8
$-\Delta\varepsilon$ pro Grad	0,6	0,6	0,55	0,55	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

61,3	55,7	50,0	25,0	0,0
42,7	46,6	50,6	67,0	80,9
0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Im Vertrauen auf die Zuverlässigkeit der von Drude angegebenen Werte für die DK. aller dieser Gemische wurden dieselben nicht noch einmal nach der „ersten“ Drudeschen Methode nachgemessen. Dagegen wurde die DK. des zur Herstellung der Eichflüssigkeiten benutzten Benzols und Acetons nach jener Methode kontrolliert.

Bei den Messungen kann man theoretisch so verfahren, daß zuerst ein für alle mal mittels der Eichgemische eine Eichkurve aufgenommen wird, sodann mit jeder zu untersuchenden Substanz, indem man sie der Reihe nach in den Flüssigkeiten suspendiert, eine zweite Kurve, die um so besser horizontal verläuft (Abszisse = DK. der reinen Flüssigkeit, Ordinate = Stellung l einer Marke an dem Hartgummiklötzchen), je mehr die Flüssigkeit im Kondensatorkölbchen durch die betr. Substanz verdrängt ist, und deren Schnittpunkt mit der Eichkurve die gesuchte DK. angibt. Praktisch stellte es sich aber heraus, daß die Einstellung stark temperaturabhängig ist ($\Delta l \leqq 0{,}3$ cm), so daß sich die Eichkurve etwa parallel zu sich verlagert. Die Ursache dafür konnte noch nicht gefunden werden;

Leitfähigkeitsänderungen kommen jedenfalls, wenn überhaupt, so doch nicht allein in Frage. Es wurde daher stets, bevor die Substanz eingebracht wurde, mit der reinen Eichflüssigkeit eine blinde Messung gemacht und so immer wieder die genaue Lage der Eichkurve ermittelt. Bei den folgenden tabellarischen Zusammenstellungen sind der Einfachheit halber alle Abweichungen auf eine mittlere Lage der Eichkurve reduziert.

Es ist sehr mißlich, aber unumgänglich nötig, zuerst die Flüssigkeit, dann die pulverige oder kristallinische Substanz in das Kölbchen zu bringen. Bei der umgekehrten Reihenfolge erhält man viel zu niedrige, zudem stark schwankende DK.-Werte. In der Unmöglichkeit, aus dem sedimentierenden Pulver die letzten Luftreste zu beseitigen, liegt unseres Erachtens die hauptsächlichste und nicht leicht zu beseitigende Fehlerquelle des ganzen Verfahrens. Da es sich aber in unserem Falle im wesentlichen nur um relative Messungen handelte, schien unter den verschiedenen Methoden diese wegen ihrer übrigen Vorzüge doch die geeignetste. Für eine gleichmäßige Sedimentation der Substanzen wurde durch vorsichtiges Aufklopfen gesorgt. Das Gemenge enthielt bei den einzelnen Versuchen immer ungefähr 60 Vol. $^0/_0$ an fester Substanz. Weitere Einzelheiten siehe in der Dissertation von R. Feick (28).

§ 5.

Die Messungen wurden in erster Linie mit Thallochlorid (29) ausgeführt. Eine gewisse Fehlerquelle ist dabei in der nicht unbeträchtlichen Löslichkeit dieses Salzes in Wasser zu sehen. Meist kamen aber bei der Messung wasserarme, acetonreiche Flüssigkeiten zur Verwendung. Überdies gibt Drude an, daß erst bei einer Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von mehr als $5 \cdot 10^{-8}$ (bezogen auf Quecksilber) das Ergebnis merklich falsch wird. Für eine präzise Messung ist die Bestimmung der Absorption elektrischer Schwingungsenergie infolge beginnender Leitfähigkeit direkt aus der Drudeschen Anordnung möglich, erheischt aber mehr Aufwand an Beobachtung und Rechnung als es im vorliegenden Falle zu rechtfertigen gewesen wäre. Uns kam es wesentlich darauf an, eine dauernde Erhöhung der DK. im belichteten Thallochlorid festzustellen gegenüber dem noch weißen Salz. Der von der Leitfähigkeit herrührende Fehler mußte in beiden Fällen in derselben Richtung liegen, konnte also nur die absolute Richtigkeit der Messungen, nicht ihr gegenseitiges Verhältnis in Mitleidenschaft ziehen.

Von folgenden 8 Thallochloridpräparaten wurde die DK. gemessen:

1. Aus reiner Thallonitratlösung mit Kochsalz gefälltes, sorgfältig ausgewaschenes, bei 30—40° getrocknetes, während der ganzen Behandlung nur elektrischem Licht ausgesetztes TlCl, rein weiß.

2. Pulveriges, seit mehreren Jahren in gewöhnlichem Glas in hellem Zimmer aufbewahrtes TlCl der Firma Kahlbaum, dessen Farbe noch so gut wie rein weiß erschien.

3. Nr. 2 zwei Stunden lang unter zweiprozentigem Ammonoxalat (30), in dünner Schicht auf dem Boden einer Glasschale ausgebreitet, dem diffusen Tageslicht ausgesetzt; von hellgrauer Farbe, oxalatfrei gewaschen.

4. Nr. 2 ebenso acht Stunden behandelt, von lilagrauer Farbe.

5. Nr. 2 ebenso 48 Stunden (d. h. täglich von 9—5 Uhr, d. i. während der hellsten Zeit des Tages) behandelt, dunkelgrau.

6. Eben gerade zum Schmelzen erhitztes und wieder erkaltetes Präparat 2; in der Schmelze gelbbraun, erkaltet hellgrau.

7. Nr. 2 zehn Minuten lang geschmolzen; Schmelze dunkelbraun, erkaltet grau, zuweilen rosa bis violett.

8. Nr. 7 weitere zehn Minuten mit einem Zusatz von Thalliummetall geschmolzen; Schmelze schmutzig grüngrau, erstarrt glänzend graphitschwarz. Der Metallregulus wurde mit einem Messer aus der hornigen Masse herausgeschnitten, dann die Masse wie bei Nr. 6 und 7, so weit erforderlich, zerrieben.

Wir geben nur im vorliegenden ersten Falle die vollständige Tabelle der Einstellungen l an und das Diagramm (s. Fig. 1), aus dem das Verfahren der graphischen Auswertung ersichtlich ist. Die Einzelheiten möge man bei den zitierten Autoren nachlesen. Beim Chlorsilber usw. wurde ganz entsprechend vorgegangen. Mit dem gleichen Präparat wiederholte Versuchsreihen gaben nur Abweichungen innerhalb der Meßgenauigkeit, dagegen bestanden zwischen Präparaten getrennter Herstellung fast immer Differenzen.

Für die Deutung des Ergebnisses war es wünschenswert, einigermaßen zuverlässige Analysen der durchgemessenen Präparate zu besitzen, zumal beim Thallochlorid der Grad des Zerfalls nicht so bekannt ist wie beim Silberchlorid. Zur Analyse wurden 0,2 g des Präparates in 200 ccm Wasser von Zimmertemperatur (nach Goodwin (31) zersetzt Thalliummetall Wasser schon in der Kälte, allerdings nur in sehr geringem Grad) in Lösung gebracht und von dem spurenhaften Rückstand abfiltriert. Es durfte angenommen

werden, daß in dieser Lösung alles Thallium in der Thalloform vorhanden sei, da nach Abbegg und Spencer (32) beim Gleichgewicht zwischen Thalli- und Thalloion über ungeladenem Thallium das Konzentrationsverhältnis $Tl^{+++}/Tl^{+} = 10^{-52,2}$ ist. Die Be-

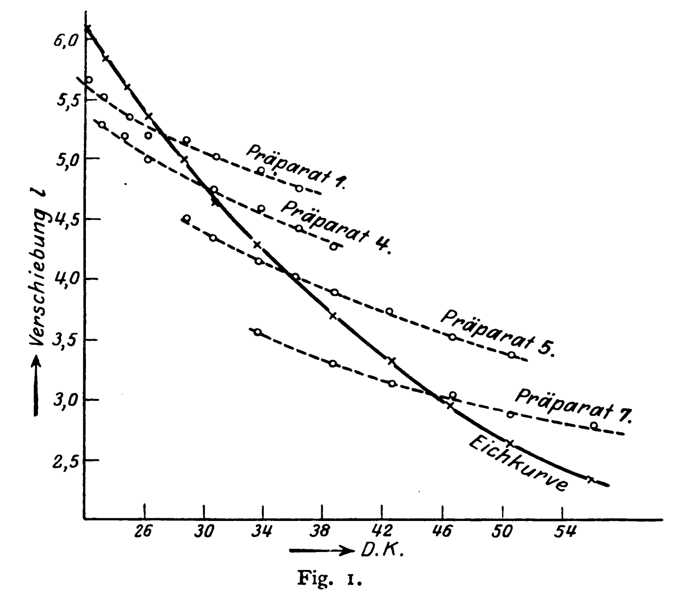


Fig. 1.
Dielektrizitätskonstante von Thallophotochlorid.

stimmung des Thalliums konnte daher nach der Methode von Noyes (33) durch Titration mit n/25 $KMnO_4$ in salzsaurer Lösung geschehen. Diese Methode hat sich kürzlich auch bei Benraths (34) Untersuchungen über komplexe Thallo-Thallichloride bewährt.

DK.	Eich-kurve	Präp. 1	Präp. 2	Präp. 3	Präp. 4	Präp. 5	Präp. 6	Präp. 7	Präp. 8
22,0	6,10	5,65	5,60	5,60	—	—	—	—	—
23,5	5,85	5,50	5,45	5,45	5 30	—	—	—	—
24,9	5,60	5,35	5,35	5,30	5,20	—	4,75	—	—
26,2	5,35	5,25	5,20	5,10	5,00	—	4,65	—	—
28,8	5,00	5,15	5,15	5,05	4,85	4,50	4,50	—	—
31,3	4,65	5,00	4,95	4,85	4,75	4,35	4,35	—	—
33,8	4,30	4,90	4,85	4,70	4,60	4,15	4,30	3,55	—
36,3	4,00	4,75	4,65	4,50	4,45	4,00	4,20	3,45	3,35
38,8	3,70	—	—	—	4,25	3,90	4,05	3,30	3,20
42,7	3,35	—	—	—	—	3,75	3,90	3,15	3,10
46,6	2,95	—	—	—	—	3,55	—	3,05	2,95
50,6	2,65	—	—	—	—	3,40	—	2,90	2,85
56,1	2,40	—	—	—	—	—	—	2,80	2,75
67,0	1,80	—	—	—	—	—	—	2,60	2,55
	DK. =	27,4	27,7	28,6	30,3	36,6	33,6	44,8	47,0

Der Kontrolle halber wurde auch der auf dem Filter gebliebene Rückstand von metallischem Thallium (gegebenenfalls auch wirkliches oder mittlerweile zersetztes „Subchlorid“) in verdünnter Salzsäure aufgelöst und titriert; doch kann den dabei erhaltenen Zahlen keine große Genauigkeit beigemessen werden. Das Permanganat hatte den Faktor 0,9983 auf Sörensensches Oxalat. Es wurde angenommen, daß bei einem Atomgewicht von 204,0 für Thallium 1 ccm des Permanganats 0,009568 g TlCl entspricht.

Präp. Nr.	Angewandt g	Permanganatverbrauch berechnet ccm	f. Filtrat ccm	f. Rückst. ccm	$\%$ Tl_2Cl $= 100x$	ε_s beob.	ε_d arithmetisch	ε_d logarithmisch	ε_s ber. nach Mosotti
1	0,2646	27,65	27,65	—	—	27,4	—	—	27,4
2	0,2330	24,35	24,35	—	—	27,7	∞	∞	27,4
3	0,2119	22,15	22,00	0,20	0,8	28,6	175	5700	28,1
4	0,2133	22,30	21,85	0,50	2,0	30,3	140	4200	29,1
5	0,1930	20,17	19,30	0,85	4,4	36,6	236	$56 \cdot 10^3$	31,2
6	0,2402	25,10	24,90	0,25	0,8	33,6	800	$3 \cdot 10^{12}$	28,1
7	0,2169	22,67	22,25	0,45	1,8	44,8	994	$16 \cdot 10^{12}$	28,9
8	0,1978	20,68	19,50	1,25	5,6	47,0	377	$4 \cdot 10^5$	32,3

Es sollte vorausgesetzt werden, daß die beobachtbare DK. nach der einfachen Mischungsregel zustande kommt, d. h. daß sie sich aus der DK. ε_m des mit dem Anteil $(1 - x)$ vertretenen Dispergens und der DK. ε_d des mit dem Anteil x vertretenen Dispersums zusammensetze nach dem Gesetz

$$\varepsilon_s = (1 - x)\,\varepsilon_m + x\,\varepsilon_d .$$

Setzen wir die DK. des reinen TlCl mit $\varepsilon_m = 27{,}4$ an und verwenden die Formel zur Berechnung der DK. des zweiten, noch unbekannten Stoffes, so liefert

$$\varepsilon_d = \frac{\varepsilon_s - (1 - x)\,\varepsilon_m}{x}$$

die in der Tabelle für ein hypothetisches Thalliumsubchlorür eingetragenen Zahlen ε_d. Bei der außerordentlichen Höhe dieser Werte ist es aber ausgeschlossen, daß sie einem Subchlorür zukommen könnten; sie beweisen die Anwesenheit von Metall in dem Photochlorid. Bedenkt man, daß bei ihrer Berechnung weder die analytisch gefundenen Gewichtsgehalte in Volumengehalte umgerechnet sind, noch die aus der Wintgenschen Formel folgende richtigere Relation zugrunde gelegt ist, so erscheint dieser Schluß unausweichbar.

Auffallend hoch sind die DK. des geschmolzenen TlCl. Nach

Lorenz u. Eitel(35) tritt in schmelzendem TlCl ohne weiteres eine Nebelung ein, die in der Bildung feinst verteilten Metalls besteht.

Die großen Schwankungen der für ε_d berechneten Werte stehen in gar keinem Verhältnis zu der Genauigkeit der Wellenlängenmessung und der Analysen. Offensichtlich spielt der Zerteilungsgrad und die Gestalt der gebildeten Metallteilchen eine entscheidende Rolle. In diesem Sinne spricht auch der Umstand, daß die Schwankungen der ε_d-Werte unter Präparaten ähnlicher Herstellungsweise bei weitem geringer sind als unter solchen ganz verschiedenen Ursprungs.

Wir halten es für wahrscheinlich, daß gerade und fast ausschließlich der Umstand, daß eben nicht kugelförmige Teilchen eingesprengt sind, unserer zunächst unsicheren Vermutung über ein Anwachsen der DK. von Photohaloiden zu einer Bestätigung verholfen hat. An den Hlawatischen Hg-Salben (s. o.) ließe sich der Nachweis von Metall in unserem Sinne nicht führen; ε_d berechnet sich dort auf nur 12—15! Es liegen kugelige Teilchen vor!

Die gefundene DK. von 27,4 für Chlorthallium stimmt überein mit Schmidt(36), der bei 75 cm Wellenlänge etwa 28 angibt. Jaeger(37) findet bei $3 \cdot 10^3$—10^8 cm $\varepsilon = 46{,}9$; Liebisch und Rubens(38) haben $\varepsilon = 50{,}0$ nach der Fresnelschen Formel aus dem Reflexionsvermögen für langwellige Quecksilberdampfstrahlung von 300 μ berechnet. Ein direkter Vergleich mit letzten beiden Werten ist, solange die Dispersionsverhältnisse beim Chlorthallium unbekannt sind, nicht möglich.

§ 6.

Es wurden sieben verschiedene Chlorsilberpräparate auf ihre DK. hin untersucht:

1. Aus reinstem $AgNO_3$ mit NaCl gefälltes, in 2 Stunden grob geflocktes, chlorfrei ausgewaschenes und bei 30—40° getrocknetes Chlorsilber. Das Präparat ist während der Behandlung nur aus großer Entfernung mit dem Licht einer an 10 Volt angeschlossenen 16 Volt-Lampe von 16 Kerzen in Berührung gekommen.

2. Nr. 1 zwischen Glasplatten 10 Minuten im Tageslicht exponiert, blaßviolett.

3. Nr. 1 desgl. 4 Stunden exponiert, dunkelviolett.

4. Nr. 1 desgl. 48 Stunden exponiert, schwarzbraun.

5. Reinderssches(39) Photochlorid: frisch gefälltes AgCl in überschüssigem Ammoniak gelöst, im Lichte durch Verdunsten des

Ammoniaks langsam auskristallisiert. Die oktaedrischen Kristalle leuchteten unterm Mikroskop in den prächtigsten Farben, erst rot, später grün, zuletzt vorwiegend blauviolett.

6. Nr. 1 gerade zum Schmelzen gebracht, von dem bekannten hornigen Aussehen, erkaltet wieder fast rein weiß.

7. Lorenzsches elektrolytisches Pyrosol (40).

Zwar fehlt es beim Chlorsilber nicht an Literaturangaben über den Gewichtsverlust und Silbergehalt der verschiedenen Photochloride. Die Übereinstimmung ist jedoch recht schlecht und andrerseits die Herstellungsweise der verschiedenen Autoren nicht mit der erforderlichen Präzision nachzuahmen. Es wurde daher auch hier versucht, direkte Analysen der untersuchten Präparate zu bekommen. Die Fajanssche Methode (41) der Titration mit Farbstoffindikatoren schien dazu bei verhältnismäßiger Einfachheit das genaueste Mittel.

Wir verfuhren so, daß wir aus dem Photochlorid zunächst mit Thiosulfat das Chlorsilber herauslösten. Dazu war unter Umständen eine mehrfache Behandlung notwendig. Der zurückbleibende Rest, aus von vornherein vorhandenem Silber oder aus solchem, das bei der Thiosulfatbehandlung sekundär aus Subchlorid gebildet worden war, bestehend, wurde auf einem möglichst kleinen Filterchen gesammelt und in 3—5 ccm verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Der Säureüberschuß wurde durch Eindampfen bis nahe zur Trockne so weit wie möglich vertrieben, und der Rückstand wieder in 1 ccm Wasser aufgenommen. Dies alles sowie die folgende Titration geschahen in dem abgeschnittenen Ende eines Reagenzglases. Nötigenfalls wurde noch durch ein oder zwei Tropfen chlorfreie Pottaschelösung nahezu völlige Neutralität herbeigeführt. Zu der $AgNO_3$-Lösung wurde nun ein Überschuß von Bromkalium gegeben, in praxi 1 ccm 0,04 n-KBr, dazu 1—3 Tropfen einer Lösung 1 : 10000 von Eosin (Tetrabromfluoreszein) und mit 0,02 n-$AgNO_3$ zurücktitriert. Die Titerflüssigkeit befand sich in einer 2 ccm fassenden, in $^1/_{100}$ ccm eingeteilten Bürette. Die Fehlergrenze beim Umschlagspunkt betrug 1 Tropfen = 0,025 ccm 0,02 n-$AgNO_3$, so daß die errechneten Silbermengen mit einem Fehler bis schlimmstenfalls 10 % behaftet sein können. Die in der Tabelle zusammengestellten Werte wurden stets erst bei der dritten oder vierten Titration ein- und derselben Substanz gefunden. Die erste und zweite Titration dienten nur dazu, den ungefähren Silbergehalt der Substanz innerhalb enger Grenzen zu ermitteln, so daß bei der endgültigen Be-

stimmung der wahre Umschlagspunkt nicht mehr verfehlt werden konnte. Der Farbenumschlag des Eosins (Fluoreszein war wegen der nicht gut zu vermeidenden Azidität der Lösung nicht brauchbar) läßt bei 0,2 n-Lösungen schon viel zu wünschen übrig. Wir fanden es vorteilhaft, bis direkt vor den ungefähr ermittelten Neutralpunkt zu titrieren, dann probeweise den ersten Indikatortropfen zuzusetzen, nötigenfalls einen oder zwei weitere Tropfen $AgNO_3$ zulaufen zu lassen und wieder zu „tüpfeln". An den untersinkenden Schlieren des Farbstoffs konnte der Äquivalenzpunkt genau erkannt werden: bei Bromidüberschuß waren die Schlieren morgenrot gefärbt, bei Silberüberschuß satt, blaustichig purpurrot.

Aus den gefundenen Silbermengen wurde unter der zu widerlegenden Annahme, daß jedes Silberatom einem Molekül Silber-

Präp. Nr.	Angewandt g	0,04 n-KBr zugesetzt ccm	0,02 n-$AgNO_3$ zurück ccm	0,02 n-KBr also verbraucht ccm	% Ag_2Cl = 100 x	ε_s beob.	ε_d arithm.
1	0,7440	1,00	2,00	—	—	23,5	—
2	0,8845	1,00	2,00	—	—	25,0	∞
3	0,9288	1,00	1,26	0,74	0,4	27,8	1100
4	0,4298	1,00	1,14	0,86	1,0	33,8	1050
5	0,8330	1,00	1,50	0,50	0,3	24,6	400
6	0,7244	1,00	2,00	—	—	23,7	∞
7	0,9243	1,00	1,82	0,18	0,1	24,0	500

subchlorid entspreche, aus dem es bei der Behandlung mit Thiosulfat entstanden sei, der hypothetische Gehalt des Photochlorids an Ag_2Cl berechnet und dann aus den gemessenen DK.-Werten ε_s die DK. ε_d dieses Subchlorids ausgerechnet.

Bei der Unsicherheit der Analysenergebnisse, die trotz der schönen Fajansschen Methode nicht ganz zu beseitigen war, kann hier den ε_d-Werten nicht dieselbe Bedeutung zugesprochen werden wie beim Chlorthallium. Daß diese Werte indes ebensowenig wie dort einem Subchlorid eigen sein können, scheint hier gleichfalls gewiß. Umgekehrt wie beim Thallium zeigen hier die Pyrosole niedrigere ε_d-Werte als die echten Photohaloide. Auch Tubandt und Eschenhagen (42) konnten aus einem Lorenzschen Pyrosol elektrolytisch kein Silber erhalten. Es wäre daraus zu schließen, daß die Adsorptionsfähigkeit von AgCl-Schmelzen für Silber geringer ist als die von TlCl-Schmelzen für Thallium. — Eine besonders charakteristische Erhöhung der DK. hatten wir beim Reindersschen Photochlorid erwartet, das sich durch so intensive

Farben auszeichnet. Die Ergebnisse entsprachen dem nicht, wurden indessen durch den ebenfalls wider Erwarten niedrigen Silbergehalt dieses Präparates gerechtfertigt.

Es wurden auch Chlorsilberproben untersucht, die nur Sekunden oder wenige Minuten lang belichtet worden waren. Ein Silbergehalt war darin nach unserer Methode nicht nachweisbar; die DK. lag zwischen 23,5 und 25,0. Zur exakten Verfolgung des Anfangsstadiums fehlt es ja vor allem an einer chemisch-analytischen Methode. Außerdem müßte für diesen Zweck die Drudesche Bestimmungsweise der DK. etwa durch eine Methode ersetzt werden, die derjenigen von Gudden und Pohl (43) oder Winawer (a. a. O.) nachgebildet wäre. Die Untersuchungen sollen in diesem Sinne fortgesetzt werden. Sollte es auf diesem Wege gelingen, bis zur Untersuchung wirklich „latenter" Lichteindrücke vorzudringen und dort die gleichen Folgerungen zu ziehen wie hier bei der sichtbaren Schwärzung, so würden wir einen derartigen Beweis für die Silberkeimtheorie sogar als zuverlässiger halten als den neuerdings von Vogler (44) erbrachten röntgenographischen Beweis, der einstweilen auch nur überbelichtete Photohaloide erfaßt; denn unsere Methode leidet nicht wie jene an dem Übelstand, selbst mit einer weiteren Photolyse des Untersuchungsobjektes verbunden zu sein.

Die DK. des Chlorsilbers scheint in dem fraglichen Wellenlängengebiet von 64,6 cm noch nicht gemessen worden zu sein. Jaeger (37) gibt 11,2 an bei $\lambda = 3 \cdot 10^3$ bis 10^8 cm; Liebisch Rubens (38) 12,6 bei 300 μ.

§ 7.

Unter dem gleichen Gesichtspunkt wurde auch Bleibromid einer Prüfung unterzogen. Die Lichtempfindlichkeit des Salzes ist von Wells (45), Norris (46), Sanyal und Dhar (47) untersucht worden. Selbst Plotnikow (48) gibt hier einen direkten Zerfall in Metall und Halogen zu. Sieht man jedoch z. B. die Norrisschen Argumente näher an, so ist hier die Metallnatur des primären Lichtproduktes nicht besser bewiesen als beim Chlorsilber: nach dem Auflösen des Photobromids in eben angesäuertem Wasser hinterbleibt ein Rückstand von vermutlich metallischem Blei. Es wird also stillschweigend vorausgesetzt, daß ein Bleisubbromid wasserbeständig sei; die Berechtigung zu einer solchen Annahme ist nicht evident. Mit Rücksicht auf den Edelmetallcharakter des Silbers wäre ein Zweifel an der direkten Abscheidung beim Blei noch eher am Platze als bei jenem.

Folgende vier Präparate wurden untersucht:

1. Frisch gefälltes, bei Wasserbadtemperatur grob kristallisiertes $PbBr_2$, schneeweiß.

2. Wie Nr. 1, doch wurde zunächst nur die Hauptmenge des überschüssigen KBr ausgewaschen, das Salz zwischen Uviolglasplatten in dünnster Schicht und völlig trockenem Zustand 48 Stunden lang exponiert (die Dunklung schreitet nach Norris bei guten Kristallen und in völliger Trockenheit, nach Sanyal und Dhar bei Anwesenheit geringer KBr-Mengen am schnellsten fort), hierauf bromidfrei ausgewaschen; von schwach grauer Farbe.

3. Wie Nr. 2, 144 Stunden exponiert, etwas dunkler grau.

4. Wie Nr. 2, 288 Stunden (6 Wochen) exponiert, noch etwas dunkler grau; eine Umkehrung und Wiederaufhellung, wie Norris beschreibt, konnte nicht erzielt werden. Während der 36 tägigen Versuchszeit schien die Sonne nur während ganz weniger Stunden.

Eine provisorische Wägung des unlöslichen Rückstands auf getrockneten Filtern lehrte, daß er weit hinter der von Norris angegebenen Menge von 1 % der Substanz zurückblieb. Daher wurde nach der Vorschrift von Kühn (49) eine genauere Bestimmung vorgenommen. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, auf 100 ccm verdünnt, mit 10 g festem Natriumnitrat geschüttelt bis zur Auflösung desselben, mit einer Lösung von 1 g krist. Schwefelnatrium und 2,5 ccm konz. Essigsäure in 50 ccm Wasser gut durchgemischt und einige Minuten der Ruhe überlassen. Alsdann wurden 2 g wie üblich nach Paul (50) vorbereiteten Asbests zugegeben und das Gemisch in verkorkter Flasche kräftig durchgeschüttelt. Der Flascheninhalt wurde nach einigem Stehen durch ein kleines Asbestfilter gesaugt, das auf einem, in einen gewöhnlichen Trichter eingelegten Wittschen Filterplättchen vorbereitet war. Zum Auswaschen wurde schwefelwasserstoffhaltiges Wasser verwendet.

Die von Schwefelblei gebräunte Asbestschicht wurde, nachdem die Vorlage gewechselt war, mit 20 ccm heißer, mit einem Tropfen Salpetersäure versetzter dreiprozentiger Wasserstoffperoxydlösung übergossen. Nachdem das Peroxyd etwa 10 Minuten gewirkt hatte, wurde mit 40 ccm dest. Wasser nachgespült und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rest des noch im Asbestfilter hängenden Bleisulfats wurde mit 20 ccm siedendem, 33-prozentigem Natriumacetat herausgelöst und mit dem Eindampfrückstand vereinigt. Bei einem Volumen des Ganzen von etwa 20 ccm und bei

60° C wurde nach Diehl(51) und Topf(52) mit gesättigtem Bromwasser versetzt und das ausfallende Bleisuperoxyd auf einem Goochtiegel gesammelt. Dort wurde es einige Minuten lang der Einwirkung von 5 ccm schwach essigsaurer 10-prozentiger Jodkaliumlösung ausgesetzt:

$$PbO_2 + 4\,KJ + 4\,CH_3 \cdot COOH = PbJ_2 + J_2 + 4\,CH_3COOK + 2\,H_2O.$$

Sodann wurde abgesaugt und ausgewaschen. Das jodhaltige Filtrat wurde mit 0,01 n-Thiosulfat entfärbt und der Thiosulfatüberschuß mit 0,01 n-Jodlösung zurücktitriert.

Präp. Nr.	Angewandt g	Blei gefunden		% Pb	ε_s beob.	% PbCl ber. $= 100\,x$	ε v. PbCl arithmet. ber.
		ccm 0,01 n	mg				
1	1,4201	—	—	—	24,2	—	—
2	1,8260	7,94	8,22	0,45	24,9	0,53	151
3	1,4445	9,08	9,39	0,65	25,6	0,76	211
4	1,2828	9,92	10,26	0,80	26,2	0,94	234

Der Anstieg der DK. ist weniger in die Augen springend als bei AgCl oder TlCl, aber unverkennbar und führt bei analoger Berechnung zu ebenfalls unmöglichen Zahlenwerten für die DK. eines hypothetischen Bleisubbromids.

Vergleichbare Werte für die DK. von Bleibromid liegen nicht vor. Graetz und Fomm(53) geben bei $\lambda = 3 \cdot 10^3$ bis $3 \cdot 10^4$ cm $\varepsilon = 41$ bis 48 cm; Liebisch und Rubens(38) messen bei 300 μ für Bleichlorid $\varepsilon = 37$, woraus für das Bromid auf etwa 43 geschlossen werden darf. Lenert(22) mißt für sehr große Wellen 4,89.

§ 8.

Den Anlaß zur Untersuchung auch der Lithopone nach unserer Methode gaben die von Cawley(54) und O'Brien(55) aufgestellten Theorien, wonach ihre Schwärzung im Licht auf der Entstehung fein verteilten Zinks beruhen soll. Doch fehlt auch hier der wirkliche Nachweis des Zinks. Zugunsten der Hypothese spricht, daß Durst(56) eine Art physikalischer Entwicklung einer Kollodion-Lithoponeschicht gelungen ist.

Wir verwandten möglichst lichtunechte Lithoponesorten der Marken Rot- und Bronzesiegel(57). Die Färbung der belichteten Präparate ist ganz typisch zinkgrau. Auf Bronzesiegelsorten (50% Gehalt an ZnS) entstand unter einer Quarzsammellinse ein fast schwarzer Fleck, der mit der Sonne wanderte und ebenso

schnell wieder verschwand, als er entstanden war. Die Marke Rotsiegel ($30^0/_0$ ZnS) war bei weitem weniger empfindlich, kam über ein dichtes Grau niemals hinaus, behielt die Schwärzung aber auch im Dunkeln einige Stunden. Eine nahezu lichtechte Marke Rotsiegel, die nur in kondensiertem Sonnenlicht schwach angraute, hatte nach vierwöchigem Stehen im diffusen Tageslicht einen deutlich gelbbraunen Ton angenommen, der sich jedoch auf eine oberflächliche Schicht beschränkte. Die Vergilbung kann also nicht mit Maas und Kempf (58) auf Rechnung des Anstrichöles allein gesetzt werden.

Die DK. wurde von folgenden sechs Präparaten gemessen:

1. 100-prozentiges ZnS der Gewerkschaft Sachtleben bei Homberg (Niederrhein), rein weiß, $\varepsilon = 8{,}1$. — Alle Versuche, dieses Zinksulfid so weit zu schwärzen, daß eine meßbare Änderung der DK. zu hoffen gewesen wäre, schlugen fehl. In feuchter Atmosphäre dem Sonnenlicht ausgesetzt, zeigten sich nach vielen Stunden nur einzelne schwarzbraune Flecken auf der ausgebreiteten Schicht, gewissermaßen das Negativ eines Sternenhimmels. Es schien demnach, als ob die Lichtempfindlichkeit an gewisse fremde Partikelchen als Erregungszentren gebunden sei. Eine andere Probe des Sulfids wurde daraufhin mit einer sehr verdünnten Kupfersulfatlösung imprägniert; eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit trat nicht ein, gerade wie bei Schleede (59), obwohl wir weit über phosphoreszenzchemische Mengen Kupfer hinausgegangen sind. Auch Glühen zwecks Bildung von Wurtzit und Abschrecken, Zusatz von $ZnSO_4$ nach O'Brien, Glühen unter Zusatz von Halogenid und Metall (Cu, Zn) nach Schleede, Belichtung in Formaldehydatmosphäre nach Lenard (60) hatte nur ganz minimalen Erfolg.

2. Lichtunechte Lithopone, Marke Bronzesiegel, blendend weiß, $\varepsilon = 8{,}8$.

3. Dieselbe unter Zuhilfenahme einer Quarzlinse gedunkelt, alsbald unter Benzol gebracht, um die Reoxydation zu verlangsamen; $\varepsilon = 9{,}0$.

4. Lichtunechte Lithopone, Marke Rotsiegel, blendend weiß; $\varepsilon = 9{,}1$.

5. Dieselbe wie bei Nr. 3 gedunkelt. Bei dem Einfüllen in das Kondensatorkölbchen wurde hier und bei Nr. 3 etwas anders verfahren als früher beschrieben. Die gedunkelte Lithopone sollte nach Möglichkeit nicht mehr mit Luft in Berührung kommen. Sie

wurde deshalb zwischen den einzelnen Messungen nicht mehr getrocknet, sondern nur die benutzte Flüssigkeit mit einem Stück Filtrierpapier abgesaugt, wobei die Substanz noch durchfeuchtet blieb. Dann wurde mehrmals mit der für die nächste Messung zu verwendenden Eichflüssigkeit benetzt und jedesmal abgesaugt, bis angenommen werden konnte, daß das zurückbleibende Gemisch nicht mehr fehlerhaft von der Zusammensetzung der neuen Eichflüssigkeit abweiche; $\varepsilon = 9{,}5$.

6. Vergilbte Probe der gleichen Lithopone; $\varepsilon = 9{,}1$.

Es scheint, als ob in der Tat auch hier das durch Licht geschwärzte Produkt eine charakteristische Erhöhung der DK. erführe. Um jedes Mißverständnis auszuschließen: wir haben die remanente Erhöhung der DK. gemessen, die einem belichteten Präparat auch nach dem Aufhören der Belichtung zu eigen geworden ist, nicht die zeitweilige Erhöhung, die nur anhält, so lange das Präparat unter der Einwirkung des Lichtes steht, wie sie von Gudden und Pohl (61) ausgiebig untersucht worden ist. Bei der technischen Schwierigkeit des Arbeitens mit so feinen Pulvern wie den Lithoponefarbstoffen nach der Drudeschen Methode, bei der dem Absolutbetrage nach nur geringer Änderung der DK. und bei der Unmöglichkeit einer chemischen Analyse, muß indes auf eine gesicherte Schlußfolgerung aus den vorliegenden Ergebnissen verzichtet werden.

Durch im wesentlichen rein spekulative Betrachtungen sind auch Maas und Kempf (62) zu der Ansicht gelangt, daß eine Auflockerung des Kristallgitters nach Hevesy (63) als Erklärungsgrund nicht ausreicht, sondern daß eine wirkliche Zerlegung in Zink und Schwefel angenommen werden muß, wobei der Schwefel von den intakt gebliebenen Zinksulfidmolekülen als Zinkdisulfid akzeptiert wird.

Unverkennbar zeigt sich aber der Unterschied zwischen vergrauter und vergilbter Lithopone. Eibner (64) will die Lichtempfindlichkeit der Lithopone überhaupt auf die Bildung gefärbter Metallsulfide zurückführen. Lenards Versuche an reinstem Zinksulfid lassen diese Auffassung zum mindesten als zu weit gehend erscheinen. Wir halten sie, was die Vergrauung anbetrifft, für unzutreffend. Zumal nun aber die von uns beobachtete Vergilbung nicht von einem Bindemittel herrührt, und die Eibnersche Auffassung keine Erhöhung der DK. erwarten läßt, steht dem nichts im Wege, daß diese Erklärungsweise in unserm speziellen Fall einer

Vergilbung angewandt werde. Allem Anschein nach hat man auch in dem schlechtweg als „Vergilbung" bezeichneten Vorgang noch die Übereinanderlagerung einer ganzen Reihe verschiedener Prozesse vor sich, die bis jetzt noch nicht säuberlich geschieden und erkannt sind. Die von uns beobachtete Vergilbung, die mit der charakteristischen Vergrauung gar nicht zu verwechseln war, trat nach mehreren Wochen im gewöhnlichen Licht eines Zimmers auf und ging im Dunkeln durchaus nicht zurück; Maas und Kempf geben stark abweichende Beschreibungen.

Was den gemessenen Wert der DK. von Zinksulfid anbetrifft, so läßt er sich nur vergleichen mit den Literaturangaben über Sidotblende: W. Schmidt(27) hat 7,85 bei $\lambda = 75$ cm; Liebisch und Rubens(38) 8,33 bei $\lambda = 300\ \mu$; B. Winawer(23) 8,07 bei 75 cm; Gudden und Pohl(61) (auf Grund einer sehr groben Schätzung) 7,2 bei $\lambda = 100$ m. Für Bariumsulfat, den zweiten Bestandteil der Lithopone, gibt Schmidt 10,2 bei 75 cm, Thwing(65) 11,4 bei $\lambda = 1200$ cm an.

§ 9.

Zusammenfassung.

Unter den für Metalle charakteristischen Größen wird die Dielektrizitätskonstante als geeignet erkannt, einen Metallgehalt auch in dem geringen Grade, wie er in Photohaloiden und ähnlichen Stoffen vorliegen mag, festzustellen. Bei Thallochlorid, Silberchlorid und Bleibromid wird nach der zweiten Drudeschen Methode ein beträchtliches Steigen der DK. mit fortschreitender Lichtschwärzung gemessen. Daraus und auf Grund quantitativer Analysen der Präparate wird auf einen direkten Zerfall jener normalen Haloide in Halogen und freies Metall geschlossen. Bei Lithopone ist eine klare Entscheidung nicht möglich gewesen.

Literatur.

1) L. Woehler u. W. Krupko, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**. 2045. 1913.
2) C. Tubandt u. G. Eschenhagen, Z. phys. Chem. **100**. 489. 1922.
3) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle 1905, II, 56.
4) L. Woehler und Kasarnowsky, Z. anorg. Chem. **47**. 353. 1905.
5) F. Giesel, Ber. d. d. chem. Ges. **30**. 156. 1897.
6) L. Woehler und G. Rodewald, Z. anorg. Chem. **61**. 56. 1909.
7) L. Silberstein, Wied. Ann. **56**. 661. 1895.
8) P. Drude, Wied. Ann. **61**, 466. 1897; etwa gleichzeitig E. S. Ferry, Philos. Mag. [5] **44**. 404. 1897.



9) R. Wintgen, Koll.-chem. Beihefte **7**. 266. 1915.
10) O. Wiener, Leipz. Ber. **54**. 282. 1902.
11) K. Lichtenecker, Phys. Z. **25**. 169, 193, 225, 666. 1924; **26**. 197. 1925.
12) E. Ficker, Diss. Leipzig 1909.
13) J. H. Mathews, Journal of Phys. Chem. **9**. 641. 1905.
14) V. Boccara und M. Pandolfi, Nuovo Cimento [4] **8**. 191. 1898; **9**. 254. 1899.
15) F. Beaulard, Compt. rend. **119**. 268. 1894; **129**. 149. 1899.
16) F. Hlawati, Wiener Ber. **110** IIa. 454. 1901.
17) s. Lichtenecker, a. a. O. S. 669.
18) R. Clausius, Mechanische Wärmetheorie **2**. 74. 1874.
19) H. Poincaré, Electricité et optique **1**. 81. 1890.
20) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**. 641. 1880.
21) R. Millikan, Wied. Ann. **61**. 377. 1897.
22) A. Lenert, Verh. d. d. phys. Ges. **12**. 1051. 1910.
23) B. Winawer, Diss. Heidelberg 1910; vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. [4] **31**. 662. 1910.
24) J. Errera, Koll.-Z. **31**. 59. 1922; **32**. 157. 1923; aber auch R. Fürth und O. Blüh, Koll.-Z. **34**. 259. 1924.
25) P. Drude, Wied. Ann. **61**. 466. 1897; Ann. d. Phys. [4] **8**. 336. 1902; **16**. 116. 1905; Z. phys. Chem. **23**. 270. 1897; **40**. 636. 1902.
26) H. Starke, Wied. Ann. **60**. 629. 1897; **61**. 804. 1897.
27) W. Schmidt, Ann. d. Phys. [4] **9**. 919. 1902; **11**. 114. 1903.
28) R. Feick, Diss. Gießen 1924.
29) Einige Untersuchungen über die Analogie des Thallophotochlorids mit dem Silberphotochlorid werden wir demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlichen.
30) Wegen der Begründung unserer Arbeitsweise verweisen wir auf die schon angekündigte Veröffentlichung.
31) H. M. Goodwin, Z. phys. Chem. **13**. 577. 1894.
32) R. Abegg u. J. F. Spencer, Z. anorg. u. allg. Chem. **44**. 379. 1905.
33) A. A. Noyes, Z. phys. Chem. **9**. 603. 1892.
34) A. Benrath, Z. anorg. u. allg. Chem. **136**. 358. 1924.
35) R. Lorenz und W. Eitel, Z. anorg. u. allg. Chem. **91**. 61. 1915.
36) W. Schmidt, a. a. O.
37) R. Jaeger, Diss. Berlin 1917; Ann. d. Phys. [4] **53**. 409. 1917.
38) Th. Liebisch u. H. Rubens, Berl. Sitzungsber. 1919, 876; 1921. 211.
39) H. Reinders, Z. phys. Chem. **77**. 203. 1911 u. a.
40) R. Lorenz u. W. Eitel, Z. anorg. Chem. **91**. 46. u. 57. 1915.
41) K. Fajans, Chem. Ztg. **47**. 427, 696. 1923; ders. u. O. Hassel, Z. f. Elektrochem. **29**. 495. 1923; ders. u. H. Wolff, Z. anorg. Chem. **137**. 221. 1924.
42) C. Tubandt u. G. Eschenhagen, Z. phys. Chem. **100**. 489. 1922.
43) B. Gudden u. R. Pohl, Z. f. Physik **1**. 365. 1920.
44) H. Vogler, Verh. d. d. phys. Ges. 1924, S. 40 (Vortrag Hamburg 22. VI. 24.)
45) H. L. Wells, Amer. Journ. Science **45**. 134. 1893.
46) R. S. Norris, Amer. Chem. Journ. **17**. 189. 1895; Jahrb. d. Photogr. 1896. 442; 1902. 468.
47) A. K. Sanyal u. N. R. Dhar, Z. anorg. Chem. **128**. 212. 1923.

48) Joh. Plotnikow, Lehrbuch d. Photochemie 1920, 452.
49) B. Kühn, Mitteilungen aus d. kaiserl. Gesundheitsamt **23**. 399. 1906.
50) Th. Paul, Z. analyt. Chem. **31**. 357. 1892.
51) W. Diehl, Dinglers polytechn. Journ. **246**. 196.
52) G. Topf, Z. analyt. Chem. **26**. 137 u 277. 1887
53) L. Graetz und L. Fomm, Münch. Sitzungsber. **24**. 184. 1894; Wied. Ann. **51**. 626. 1895.
54) J. Cawley, Chem. News **63**. 88. 1891; Ber. d. d. chem. Ges. **24**. 381. 1891.
55) W. J. O'Brien, Journ. Phys. Chem. **113**. 1915; Farbenztg. **20**. 964. 1915; **21**. 1786. 1919.
56) G. Durst, Z. angew. Chem. **35**. 709. 1922.
57) Dankenswerterweise von Bayer-Leverkusen zur Verfügung gestellt.
58) E. Maas und R. Kempf, Z. angew. Chem. **35**. 609. 1922.
59) A. Schleede, Z. phys. Chem. **106**. 386. 1923.
60) P. Lenard, Ann. d. Phys. [4] **68**. 553. 1922
61) B. Gudden und R. Pohl, Z. f. Physik **1**. 365; **2**. 181, 361. 1920, an dem natürlichen Zinkphosphor, der Sidotblende.
62) E. Maas u. R. Kempf, (58) und Z. angew. Chem. **36**. 293. 1923.
63) G. v. Hevesy, Z. phys. Chem. **101**. 337. 1922.
64) A. Eibner, D. R. P. 324646 (1920); Farbenztg. **27**. 3378. 1922; **28**. 858. 1923; Chem. Ztg. **47**. 13. 1923.
65) Ch. B. Thwing, Z. phys. Chem. **14**. 286. 1894.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, den 10. Dezember 1924.

Das alkalische Fixierbad im Auskopierprozeß.

(Mitteilung aus dem wissenschaftl. Laboratorium der Mimosa A.-G. Dresden.)

Von

Felix Formstecher.

Mit 9 Figuren im Text.

A. Geschichtliche Angaben.

Der Zusatz von alkalischen Substanzen zum Thiosulfatfixierbad für Auskopierpapiere war schon vor mehr als 70 Jahren in der photographischen Technik bekannt. Zuerst finden wir den Zusatz von Ammoniak angegeben, um reine Weißen zu erzielen (Snelling(1). Sodann wurden zum gleichen Zweck empfohlen Ammoniumcarbonat(2), Natriumcarbonat(3) und Natriumbicarbonat(4), und in einem Fall sogar Ätzkali(5). Der erste, der die alkalischen Fixierbäder systematisch untersucht hat, scheint Mercier(6) gewesen zu sein. Dieser Forscher hielt Natriumsulfit (über Natriumsulfit als

Fixiermittel s. Abschnitt D) für den geeignetsten Zusatz und machte schon darauf aufmerksam, daß ein alkalisches Fixierbad die mit den Kopien eingeschleppte Säure bindet, ohne Schwefelausscheidung zu zeigen, daß also ein solches Bad die mit Recht gefürchtete Schwefeltonung verhindert. Später (7) empfahl Mercier den Zusatz von Ammonium- bzw. Natriumacetat, Salze, die, worauf schon Eder hingewiesen hat, den gewünschten Effekt nicht erzielen lassen, da die freigemachte Essigsäure das Thiosulfat zersetzt.

Über die Anwendung alkalischer Fixierbäder bei der Verarbeitung selbsttonender Papiere finde ich erst im Jahre 1906 Belege in der Literatur. Wellington (8) empfahl Bicarbonat, Poulsen (9) (Kopenhagen) empfahl Soda. Poulsen führt in seinen Drucksachen ausdrücklich an: This Hypo prevents not durable sulphurous tones.

Alle bis jetzt zitierten Autoren haben also bloß den Einfluß des Alkalizusatzes auf die Farbe der Tonstufen beobachtet: das alkalische Bad beugt der Entstehung lehmiger Halbtöne vor.

Einen prinzipiellen Fortschritt bedeutete erst W. Schöllers (10) interessante Untersuchung über die silberlösende Wirkung verschiedener Fixierbäder. Dieser Forscher fand, daß ein Zusatz von Natriumacetat die silberlösende Wirkung des Fixierbades kaum merkbar vermindert; wirksamer erwies sich ein Zusatz von Calciumkarbonat; aber erst Natriumkarbonat gab einen erheblichen Effekt. Daher empfahl Schöller (für Aristopapier) ein schon vor langer Zeit für den Negativprozeß angegebenes Fixierbad von Chapman Iones (11), das außer Natriumkarbonat auch Natriumsulfit enthält. Dies Bad enthielt 20% Thiosulfat, was mir, besonders mit Rücksicht auf die modernen selbsttonenden Papiere, viel zu hoch erschien. Ich setzte daher den Thiosulfatgehalt auf 10% bzw. 5% herunter und war überrascht über die erstaunliche Wirkung auf den Rückgang der Kopien. Als ich zum ersten Mal eine Kopie nach einem Landschaftsnegativ mit zartem Wolkenhimmel auf einem selbsttonenden Papier (Mimosa Aurotyp) durch direktes Einlegen in das angegebene alkalische Fixierbad fertigstellte, fand ich, daß die feinsten Details in den Wolken, die in der Kopie sichtbar waren, auch im fertigen Bild stehen blieben, während sie bei unmittelbarem Einlegen in ein gewöhnliches Fixierbad (selbst $1 + 20$) vollkommen verschwanden, und sogar bei vorschriftsmäßiger Behandlung (erst Kochsalzbad, dann Fixierbad) eine erhebliche Einbuße an Details stattfand.

B. Die Praxis des alkalischen Fixierbades.

Es ist bekannt, daß auskopierte Abzüge beim Fixieren stets mehr oder weniger stark zurückgehen, d. h. daß alle Tonstufen heller werden, und insbesondere die zarten Halbtöne oft fast ganz verschwinden. Daher ist es, auch wenn die Drucke erheblich überkopiert werden, nicht möglich, die ganze Tonskala der Kopie im fertigen Bild ohne Verlust zu erhalten. Entweder — und das entspricht dem üblichen Arbeitsmodus — kopiert man so weit, daß (wenigstens im fertigen Bild) die Schattendetails gut sichtbar sind, wobei man aber oft kreidige Lichter erhält, das heißt zwar reine Weißen, doch nur unter Verzicht auf die zartesten Halbtöne des Objekts; oder aber man kopiert die Spitzlichter gut durch, selbst auf die Gefahr hin, belegte Weißen zu erhalten, muß dann aber unabänderlich eintönig-rußige oder gar bronzierende Tiefen mit in Kauf nehmen.

Wendet man dagegen statt der in der Praxis üblichen reinen Thiosulfatlösung ein alkalisches Fixierbad an, so ist der oben definierte Rückgang bedeutend schwächer und man erhält unter allen Umständen ein Bild von größerem Tonumfang, als nach den bisherigen Methoden.

Besonders empfehlenswert ist nun aber ein alkalisches Fixierbad bei der Verarbeitung der modernen selbsttonenden Papiere. Wendet man ein Kochsalzvorbad an, so macht sich die Wirkung nur in den zartesten Halbtönen bemerkbar. Das „Ausfressen“ derselben wird vermieden, und sie erscheinen nicht lehmig, sondern passen sich in ihrer Farbe dem allgemeinen Bildton gut an. Nun herrscht aber bei vielen Verbrauchern — leider nicht nur Amateuren! — die alteingewurzelte Unsitte, die dem Kopierrahmen entnommenen Kopien unmittelbar in ein Fixierbad einzulegen. Alle Gegeneinwände unter Berufung auf die dabei unvermeidlich eintretende Schwefeltonung, die die Haltbarkeit der Bilder in Frage stellt, haben sich bisher als machtlos erwiesen. Hier dürfte das alkalische Fixierbad — stets frisch angesetzt und möglichst reichlich angewandt — einen erheblichen Fortschritt herbeiführen.

Das alkalische Fixierbad unterdrückt die Schwefeltonung, die die Tonfarbe von Rot nach Blau verschiebt. Infolgedessen erhält man im alkalischen Bad stets rötere Töne als mit reiner Fixiernatronlösung. Meinen Versuchen zufolge liefert (was insbesondere bei direktem Einlegen in das Bad deutlich bemerkbar ist) Soda allein blauere Töne als Sulfit allein, bzw. Sulfit und Soda. So erklärt es sich wohl, daß man in der Praxis kein Sulfit anwendet, sondern

nur Karbonate, weil eben im allgemeinen bläuliche Töne beliebter sind, als rötliche. Legt man also (bei direkter Fixierung) auf blauere Töne wert, so empfehle ich folgendes Bad

Wasser . . .	1 l
Fixiernatron . .	50 g
Soda krist. . .	2 g

Legt man dagegen in erster Linie Wert auf Erhaltung der zartesten Halbtöne, so ist folgendes Bad vorzuziehen:

Wasser	1 l
Fixiernatron	50 g
Soda krist.	2 g
Natriumsulfit wasserfrei	10 g

In dieses Bad müssen die Kopien unmittelbar eingelegt werden. In 200 ccm des Bades sollten höchstens 4 Blatt 13 × 18 fertiggestellt und dann stets neues Bad genommen werden. Sonst läuft man Gefahr, den Alkaligehalt des Bades zu neutralisieren oder es gar (durch den Säuregehalt der eingelegten Kopien) anzusäuern. Diese Methode ist besonders dann zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, von brillanten oder harten Negativen (12) harmonische Bilder herzustellen. Das alkalische Fixierbad ermöglicht es uns also, auf selbsttonendem Papier mit Hilfe eines einzigen Bades Bilder zu erzielen, bei denen die feinsten Halbtöne der Kopie erhalten bleiben, und die sowohl in bezug auf Kraft, als in bezug auf Bildfarbe eine größere Haltbarkeit besitzen, als die mit einer reinen Fixiernatronlösung hergestellten Abzüge.

C. Die Sensitometrie des alkalischen Fixierbades.

Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit ist es, die Änderungen, die der Alkalizusatz in der Gradationsskala hervorbringt, quantitativ zu verfolgen. Zu diesem Zweck stellte ich mit einem mir von Herrn Prof. Goldberg gütigst überlassenen Graukeil (Konstante = 0,2) Keilkopien her, und maß dieselben in Abständen von $^1/_4$ cm ($\Delta \log J = 0{,}05$) mittels des Martensschen Schwärzungsmessers zwecks Konstruktion der charakteristischen Kurve quantitativ aus.

Leider läßt sich das bei der Einwirkung des alkalischen Fixierbades interessanteste Gebiet, die Dichten 0 bis 0,1, mittelst der von mir benutzten Arbeitsweise nicht genau genug ausmessen, um daraus bindende Schlüsse ziehen zu können. Aber auch das Gebiet der „effektiven Gradation", d. h. das der Dichten von 0,1 bis zur

maximalen, zeigt deutlich charakteristische Unterschiede, je nachdem man die Kopien unmittelbar in ein reines oder in ein alkalisches Fixierbad einlegt.

Alle Versuche wurden mit Mimosa-Aurotyp-Papier angestellt. Ich verwandte stets kartonstarke Papiere. Bei vorausgehendem Kochsalzbad erhielt ich (wenigstens im Bereich D = 1,0 bis D = 1,7) praktisch vollkommen identische Kurven, einerlei ob nachher ein gewöhnliches oder ein alkalisches Fixierbad angewandt wurde.

Dagegen zeigte sich beim unmittelbaren Einlegen der Kopien in das Fixierbad ein sehr ausgeprägter Unterschied zwischen beiden Behandlungsmethoden. Da die Gradationsbeeinflussung bei mattem Papier viel ausgesprochener ist, als bei glänzendem, legte ich den im folgenden beschriebenen Versuchen den Aurotyp-Matt-Carton zugrunde.

Die Kopien wurden bei ca. 20° C je 15 Minuten fixiert, gründlich gewaschen und hängend schnell getrocknet. In je 200 ccm Bad wurden nur je 2 Blatt 13 × 18 fertiggestellt.

Ich verglich sowohl das Fixierbad (1 + 10), bezeichnet $\left[\frac{\text{Fix}}{10}\right]$ mit folgenden Fixierbädern

100 g Wasser	100 g Wasser	100 g Wasser
10 g Fixiernatron	10 g Fixiernatron	10 g Fixiernatron
0,2 g Soda krist.	1 g Natriumsulfit, wasserfrei	0,2 g Soda krist.
		1 g Natriumsulfit, wasserfrei

bezeichnet.

$\left[\frac{\text{Soda}}{10}\right]$ $\left[\frac{\text{Sulfit}}{10}\right]$ $\left[\frac{\text{Soda Sulfit}}{10}\right]$

als auch das Fixierbad (1 + 20), bezeichnet $\left[\frac{\text{Fix}}{20}\right]$ mit folgenden Fixierbädern

100 g Wasser	100 g Wasser	100 g Wasser
5 g Fixiernatron	5 g Fixiernatron	5 g Fixiernatron
0,2 g Soda krist.	1 g Natriumsulfit, wasserfrei	0,2 g Soda krist.
		1 g Natriumsulfit, wasserfrei

bezeichnet:

$\left[\frac{\text{Soda}}{20}\right]$ $\left[\frac{\text{Sulfit}}{20}\right]$ $\left[\frac{\text{Soda Sulfit}}{20}\right]$.

Da in der tiefsten Schwärzung kein Rückgang stattfindet, wurde die Kurve des Bades ohne Zusatz mit der Kurve des Bades mit dem jeweiligen Zusatz im Punkt $D = 1,7$ zur Deckung gebracht. Die von beiden Kurven eingeschlossene Fläche versinnbildlicht

dann, um wieviel mehr die Kopie im zusatzfreien Bad zurückgeht, im Vergleich mit dem jeweils angewandten alkalischen Bad. Auf eine integrierende Auswertung dieser Flächen habe ich verzichtet, da ja der äußerst wichtige Abschnitt unterhalb $D = 0{,}1$ nicht konstruiert werden konnte. Als charakteristische Konstante der einzelnen Kurven benutzte ich daher den Maximalwert von Gamma (γ im Wendepunkt) und leitete daraus die Differenz zwischen dem Gamma im gewöhnlichen Fixierbad und dem Gamma im alkalischen Fixierbad, bezeichnet $\Delta\gamma$, ab. Es sei darauf hingewiesen, daß γ im Wendepunkt stets einer Dichte $D = 1{,}0$ entsprach, also analoge Kurvenabschnitte verglichen wurden.

Die von beiden Kurven eingeschlossene Fläche der Differenz der Gammawerte für eine bestimmte Dichte proportional zu setzen, ist natürlich nur unter der Voraussetzung zulässig, daß alle Kurven affin sind, d. h. eine Funktion gleicher Form darstellen, und daß jede der beiden Kurven die Abszissenachse stets im gleichen Punkt schneidet. Dies lehrt folgende einfache geometrische Betrachtung, bei der die affinen Kurven durch gerade Linien ersetzt sind. Die Kurve $X'Y$ stellt die Kurve für das zusatzfreie Fixierbad dar, die Kurve XY die Kurve für das alkalische Fixierbad (s. Fig. 9).

Der Rückgang entspricht dann der Fläche $XX'Y$, die mit F bezeichnet werden soll.

Dann ist

$$\Delta\gamma = \frac{c}{a-b} - \frac{c}{a} = \frac{c \cdot b}{a(a-b)} \qquad \text{und} \qquad F = \frac{bc}{2},$$

also $F = \Delta\gamma \cdot \frac{a(a-b)}{2}$, mithin unabhängig von c.

$\Delta\gamma$ ist mithin nur dann F proportional, solange X und X' die gleiche Lage beibehalten.

Dies trifft, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, nur für X' annähernd zu, während X bei Anwendung von Sulfit bedeutend weiter abliegt, als bei Anwendung von Soda.

Immerhin gibt die leicht mit genügender Genauigkeit ermittelbare Größe $\Delta\gamma$ einen praktisch brauchbaren Anhaltspunkt für den Rückgang der Mitteltöne ($D =$ ca. $1{,}0$) in den untersuchten Bädern.

Die Kurven $\left[\frac{\text{Fix}}{10}\right]$ und $\left[\frac{\text{Fix}}{20}\right]$ waren zwischen $D = 1{,}7$ und $D = 0{,}35$ praktisch identisch und liefern $\gamma = 2{,}00$. Der mittlere Fehler der einzelnen hier angegebenen γ-Werte dürfte höchstens $0{,}1$ betragen ($\pm\, 0{,}05$). In der folgenden Tabelle stellt jede Zahl das Mittel aus Messungen an je 12 Graukeilkopien dar.

$\left[\frac{\text{Fix}}{10}\right]$	$\left[\frac{\text{Fix}}{20}\right]$	$\left[\frac{\text{Fix}}{10}\right]$	$\left[\frac{\text{Fix}}{20}\right]$
1,69	1,70	0,83	0,85
1,65	1,68	0,74	0,75
1,61	1,64	0,64	0,64
1,57	1,58	0,55	0,54
1,49	1,51	0,45	0,48
1,40	1,42	0,35	0,36
1,33	1,32	0,26	0,31
1,22	1,22	0,20	0,24
1,13	1,10	0,16	0,22
1,03	1,03	0,13	0,15
0,93	0,91	0,12	0,13

Denselben Wert $\gamma = 2{,}00$ erhielt ich auch bei Vorbehandlung im Kochsalzvorbad $(1 + 10)$ 10 Minuten lang, einerlei ob diesem Vorbad ein Fixierbad mit oder ohne Zusätze folgte. Es kann daher auf die Mitteilung der hierbei gefundenen einzelnen Meßresultate verzichtet werden.

Deutlich voneinander abweichende Kurven liefern dagegen die einzelnen alkalischen Fixierbäder bei direktem Einlegen der Kopien.

$\left[\frac{\text{Soda}}{10}\right]$	$\left[\frac{\text{Sulfit}}{10}\right]$	$\left[\frac{\text{Soda Sulfit}}{10}\right]$	$\left[\frac{\text{Soda}}{20}\right]$	$\left[\frac{\text{Sulfit}}{20}\right]$	$\left[\frac{\text{Soda Sulfit}}{20}\right]$
1,63	1,64	—	1,72	1,70	1,68
1,58	1,62	1,67	1,70	1,68	1,65
1,55	1,53	1,59	1,69	1,68	1,65
1,51	1,47	1,51	1,67	1,64	1,62
1,38	1,39	1,41	1,58	1,54	1,55
1,28	1,35	1,30	1,56	1,43	1,46
1,21	1,25	1,25	1,44	1,39	1,45
1,12	1,17	1,17	1,37	1,31	1,38
1,08	1,10	1,08	1,33	1,26	1,28
0,95	0,98	1,02	1,18	1,16	1,17
0,90	0,94	0,90	1,08	1,10	1,11
0,86	0,82	0,85	1,00	1,01	1,01
0,71	0,76	0,74	0,98	0,95	0,95
0,61	0,70	0,67	0,87	0,86	0,89
0,55	0,64	0,63	0,76	0,75	0,81
0,52	0,50	0,54	0,69	0,71	0,73
0,40	0,44	0,49	0,59	0,62	0,66
0,31	0,35	0,42	0,49	0,56	0,64
0,23	0,31	0,35	0,41	0,51	0,57
0,20	0,24	0,31	0,36	0,44	0,46
0,15	0,16	0,23	0,26	0,39	0,39
	0,14	0,20	0,19	0,32	0,33
		0,18	0,14	0,28	0,22
		0,14	0,12	0,22	0,17
				0,21	0,15
				0,15	0,12
γ **1,63**	**1,63**	**1,67**	**1,79**	**1,73**	**1,66**

Die angeführten Zahlen stellen Mittel aus Ablesungen an je 4 Graukeilkopien dar. Am Ende jeder Dichtenkolumne ist der aus der Kurve abgelesene Wert von γ angeführt.

Daraus ergibt sich $\Delta\gamma$ für

$\left[\frac{\text{Soda}}{10}\right]$	$\left[\frac{\text{Sulfit}}{10}\right]$	$\left[\frac{\text{Soda Sulfit}}{10}\right]$	$\left[\frac{\text{Soda}}{20}\right]$	$\left[\frac{\text{Sulfit}}{20}\right]$	$\left[\frac{\text{Soda Sulfit}}{20}\right]$
0,37	0,37	0,33	0,21	0,27	0,34

Fig. 1 zeigt als untere Kurve $\left[\frac{\text{Fix}}{10}\right]$, als obere Kurve $\left[\frac{\text{Soda}}{10}\right]$

„ 2 „ „ „ „ „ „ „ „ $\left[\frac{\text{Sulfit}}{10}\right]$

„ 3 „ „ „ „ „ „ „ „ $\left[\frac{\text{Soda Sulfit}}{10}\right]$

„ 4 „ „ „ „ $\left[\frac{\text{Fix}}{20}\right]$ „ „ „ $\left[\frac{\text{Soda}}{20}\right]$

„ 5 „ „ „ „ „ „ „ „ $\left[\frac{\text{Sulfit}}{20}\right]$

„ 6 „ „ „ „ „ „ „ „ $\left[\frac{\text{Soda Sulfit}}{20}\right]$

Man sieht also im Falle des Bades (1 + 20), daß Soda allein viel weniger wirkt als Sulfit allein. Demnach scheint schon Mercier (13) auf der richtigen Spur gewesen zu sein, als er Sulfit für den geeignetsten Zusatz erklärte.

Kurz gefaßt ist das Ergebnis dieser Untersuchung, daß im Bereich $D = 0{,}1$ bis $D = 1{,}7$ die Bäder

$$\left[\frac{\text{Soda Sulfit}}{10}\right] \quad \text{und} \quad \left[\frac{\text{Soda Sulfit}}{20}\right]$$

$\gamma = 1{,}67$ lieferten, auf einem Papier, das mit

$$\left[\frac{\text{Fix}}{10}\right] \quad \text{und} \quad \left[\frac{\text{Fix}}{20}\right]$$

$\gamma = 2{,}00$ lieferte, und daß obige Bäder den geringstmöglichen Rückgang verursachten.

D. Das Natriumsulfit als alleiniges Fixiermittel.

Nachdem ich die besonders günstige Wirkung eines Zusatzes von Sulfit zum Thiosulfatfixierbad — sowohl in bezug auf Verhinderung der Schwefeltonung als in bezug auf Verminderung des Rückganges — festgestellt hatte, lag die Vermutung nahe, daß ein ausschließlich aus Natriumsulfit bestehendes Fixierbad besondere Vorzüge vor dem üblichen Thiosulfatbad haben müsse.

Zunächst mögen einige historische Angaben über Natriumsulfit als Fixiermittel folgen. Valenta (14) sagt: Das Natriumsulfit, dessen

Lösungsvermögen für Chlorsilber zuerst Svensson erkannte, und welches als Fixiermittel für Chlorsilberbilder von Abney verwendet wurde, zeigt in der Tat in konzentrierten Lösungen ein ziemlich

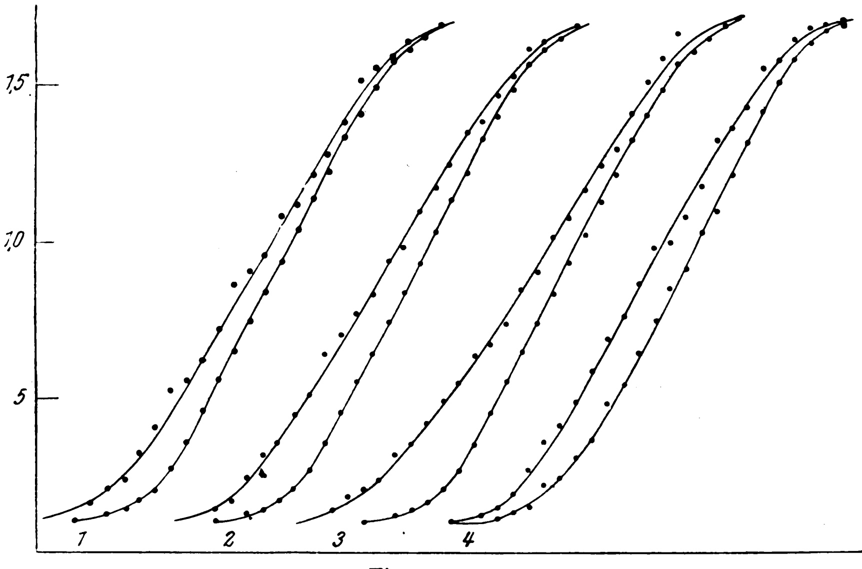


Fig. 1—4.

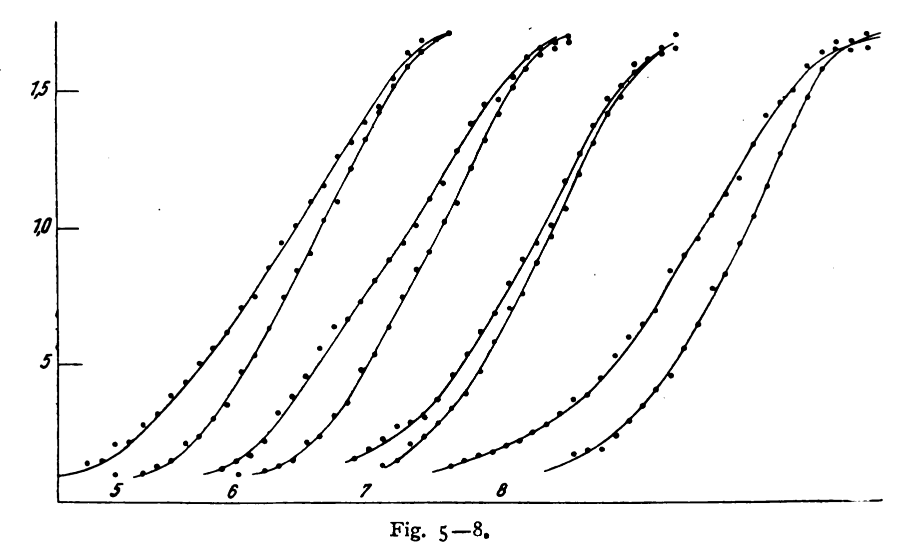


Fig. 5—8.

gutes Auflösungsvermögen für Chlorsilber, ist jedoch zehnmal weniger wirksam als Natriumthiosulfat. Abney (15) führt ausdrücklich an, daß das Natriumsulfit sich für Chlorsilberkollodion eigne.

Ein Bad aus 20 T. Na_2SO_3 7 H_2O und 100 T. Wasser (oder besser aus 9,1 T. Na_2SO_3 und 100 T. Wasser) bereitet, löst bei 20° C etwa 1 g Chlorsilber pro 100 cm^3 Bad, so daß man in diesem Quantum mindestens 4 Blatt 13 × 18 mit Sicherheit ausfixieren kann; es sei gleich vorausgeschickt, vorausgesetzt daß als Silbersalz nur Chlorsilber vorhanden ist!

Zu meinen Versuchen benutzte ich Mimosa-Aurotyp-Carton glänzend, und verfuhr bei der sensitometrischen Prüfung, analog wie bei den in Abschnitt C beschriebenen Versuchen.

Wenn man die Kopien, wie es bei selbsttonendem Papier üblich ist, im Kochsalzbad (1 + 10) 10 Minuten vorbehandelt, auswäscht, und dann 15 Minuten in dem beschriebenen Natriumsulfitbad fixiert, so verläuft Tonung und Fixierung in normaler Weise, nur daß die Rohstoffrückseite wohl infolge der alkalischen Reaktion

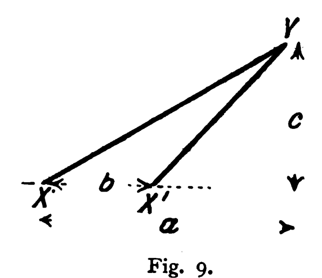


Fig. 9.

des Sulfits etwas durchscheinend wird. Der Ton der fertigen Bilder ist eine Spur röter, als bei Thiosulfatbehandlung. Die Bilder sind, soweit meine bisherige Erfahrung reicht, ebenso haltbar, wie mit Thiosulfat fixierte Abzüge. Der Rückgang ist in den Spitzlichtern merkbar schwächer als bei Thiosulfatfixierung, aber immer noch sehr erheblich.

Eine überraschende Wirkung tritt dagegen ein, wenn man die Kopien unmittelbar — also ohne Vorbad — 15 Minuten im Sulfitbad behandelt. Während das für meine Versuche benutzte Papier fixiert im Thiosulfatbad (1 + 10), im fertigen Bild braunviolette Töne lieferte, erhielt ich mittels des Sulfitbades olivenbraune Bilder ohne jeglichen Rückgang in den Halbtönen; aber die Weißen färbten sich, insbesondere bei dem dem Sulfitbad folgenden Auswaschen, intensiv gelb, und beim Auslegen der getrockneten fertigen Bilder im Hellen tritt eine allmähliche Bräunung der Weißen ein. Da diese Reaktion auch bei goldfreiem Zelloidinpapier eintritt, kann sie nur auf einer Wechselwirkung des Natriumsulfits mit den lös-

lichen Silbersalzen der Schicht beruhen. Hierbei entsteht vermutlich eine unlösliche, gelbe, lichtempfindliche Silberverbindung von mir nicht näher bekannter Zusammensetzung. Daß dieser Effekt nur bei direktem Einlegen der Kopien in das Sulfitbad zustande kommt, kann wohl nur daran liegen, daß der Säuregehalt des Papiers aus dem Sulfitbad schweflige Säure frei macht, die auf die löslichen Silbersalze der Schicht reduzierend wirkt, während das Sulfit reines Chlorsilber (z. B. in mit Chlornatrium vorbehandelten Abzügen) nicht angreift, sondern unzersetzt löst.

Obwohl nun aus diesem Grunde die Anwendung des Sulfitbades als unmittelbares Fixierbad für Auskopierpapiere keinesfalls in Betracht kommt, so erschien mir doch das vollständige Fehlen eines Rückgangs merkwürdig genug, um den Vorgang sensitometrisch zu studieren.

Da nämlich der Rückgang selbst in den zartesten Halbtönen gleich Null ist, darf man wohl annehmen, daß er in sämtlichen Halbtönen verschwindend klein ist, und daß daher die aus dem fixierten Bild ermittelte Kurve auch für das direkt kopierte Bild gilt. Demnach würde das unmittelbare Einlegen einer Kopie in ein Sulfitbad die Ermittlung der charakteristischen Kurve der Kopie selbst erlauben, — eine Aufgabe, die bisher exakt nicht lösbar war, da beim Ausmessen einer unfixierten Kopie im Photometer ein störendes Weiteranlaufen unvermeidlich ist. Zum Vergleich mit dem Sulfitbad (9,1 g Na_2SO_4 wfr + 100 cm^3 Wasser) wählte ich stets ein Thiosulfatbad (1 + 10).

Ich ermittelte dabei als Rückgang $\log R_0 = \log \frac{E \text{ nach}}{E \text{ vor}}$ im Schwellenwert.

bei Kochsalzvorbad (1 + 10) + Thiosulfatbad	0,6
„ „ + Sulfitbad	0,5
„ direktem Einlegen in das Thiosulfatbad	0,7
„ „ „ „ „ Sulfitbad	0,0

(Jede Zahl ist das Mittel von Ablesungen an je 4 Graukeilkopien.)

Die nachfolgende Tabelle enthält die im Abstand $\Delta \log J = 0{,}05$ ausgeführten Dichtemessungen. Jede Zahl stellt das Mittel aus Messungen an 8 Graukeilkopien dar. Die Zahlenreihen sind so angeordnet, daß die größte Schwärzung $D = 1{,}70$, in der, wie es stets der Fall ist, kein Rückgang zu beobachten war, bei allen Kolumnen in der gleichen Horizontalreihe steht. Dadurch wird es besonders anschaulich, wie stark die letzte Kolumne, in der selbst im Schwellenwert kein Rückgang stattfindet, die übrigen an Länge übertrifft.

NaCl + Thiosulfat	NaCl + Sulfit	Direkt eingelegt in Thiosulfat	Direkt eingelegt in Sulfit
1,69		1,70	
1,64	1,64	1,67	1,65
1,60	1,63	1,66	1,64
1,56	1,60	1,58	1,64
1,47	1,59	1,47	1,63
1,41	1,51	1,37	1,58
1,30	1,46	1,27	1,50
1,19	1,37	1,15	1,45
1.07	1,26	1,04	1,40
0,97	1,16	0,94	1,30
0,87	1,00	0,83	1,18
0,76	0,94	0,78	1,12
0,70	0,88	0,65	1,05
0,58	0,79	0,56	0,96
0,47	0,68	0,46	0,90
0,39	0,61	0,41	0,84
0,33	0,53	0,35	0,70
0,28	0,46	0,30	0,65
0,23	0,37	0,24	0,60
0,20	0,30	0,19	0,53
0,14	0,28	0,18	0,45
0,12	0,27	0,17	0,39
	0,22		0,37
	0,18		0,32
	0,15		0,28
			0,25
			0,22
			0,20
			0,18
			0,17
			0,15

Aus den angegebenen Zahlenwerten wurden die charakteristischen Kurven konstruiert. Fig. 7 zeigt das Resultat bei Kochsalzvorbehandlung. Die obere Kurve entspricht der Kolumne NaCl + Sulfit, die untere Kurve der Kolumne NaCl + Thiosulfat. — Fig. 8 zeigt das Resultat bei direktem Einlegen der Kopien in das Fixierbad. Die obere Kurve entspricht der Kolumne Sulfit, die untere Kurve der Kolumne Thiosulfat.

Wie in Abschnitt *C* begründet, wurde der Maximalwert von Gamma (γ im Wendepunkt, der bei $D =$ ca. 1,0 lag) gemessen und daraus $\Delta\gamma$ berechnet.

Es ergab sich

	γ	$\Delta\gamma$
bei Kochsalzvorbad + Thiosulfatbad . .	2,05	0,14
„ „ + Sulfitbad	1,91	
„ direktem Einlegen in Thiosulfatbad .	2,16	0,49
„ „ „ „ Sulfitbad . . .	1,67	

Dies Ergebnis lehrt, daß $\Delta\gamma$ bei Anwendung eines reinen Sulfitbades nicht wesentlich größer ist, als bei den oben beschriebenen alkalischen Thiosulfatfixierbädern ($\Delta\gamma = 0{,}27 \ldots 0{,}37$). In bezug auf die bildwichtigen mittleren Halbtöne kommt dem Sulfitbad also kein erheblicher Vorzug zu. Da es überdies weit teurer ist, als ein Thiosulfatbad (mit Sulfitzusatz), dürfte es kaum den im Abschnitt B und C beschriebenen Bädern ernstlich Konkurrenz zu machen berufen sein, zumal da es ja nur kombiniert mit einem Kochsalzvorbad überhaupt praktisch anwendbar ist und in diesem Fall die Halbtöne bedeutend weniger gut konserviert, als ein alkalisches Thiosulfatbad, das man unmittelbar auf die Kopie einwirken läßt.

Anmerkungen.

1) Dictionary of Phot. 1854, 7, zitiert nach Eder, Handb. d. Phot. **4.** 72. 1898, ferner Burton (Josts Ratgeber f. d. Positivprozeß 1897, 78) und Haddon und Grundy (Brit. Jorn. of Phot. 1897, 474).

2) Eder, Handb. f. Phot. **4.** 72. 1898 führt an: Cooper, Phot. Corr. 1876, 80. Diese Literaturangabe ist nicht auffindbar!

3) Jost, Phot. Corr. 1887, 286, zitiert nach Eder, Handb. d. Phot. **4.** 72. 1898.

4) Davanne und Girard (Phot. New. 1859/60, Brit. Journ of Phot. 1897, 474), zitiert nach Eder, Handb. d. Phot. **4.** 92. 1898.

5) Spencer und Pickering, zitiert nach Eder, Handb. d. Phot. **4.** 72. 1898.

6) Bull. Soc. franc. Phot. 1891, 238, zitiert nach Eder, Jahrb. f. Phot. 1892, 436.

7) Bull. Soc. franc. Phot. 1894, 365, zitiert nach Eder, Jahrb. f. Phot. 1895, 470.

8) Brit. Journ. of Phot. 1906, 434, vgl. auch Morgan, Brit. Journ. of Phot. 1906, 207.

9) Private briefliche Mitteilung vom 2. Okt. 1924.

10) Zur Photochemie des photographischen Auskopierprozesses (Dissertation Bonn 1921, S. 31)

11) Eders Jahrb. f. Phot. 1895, S. 9.

12) Wegen der Negativ-Nomenklatur vgl. Phot. Ind. 1925, 12.

13) l. c. (6).

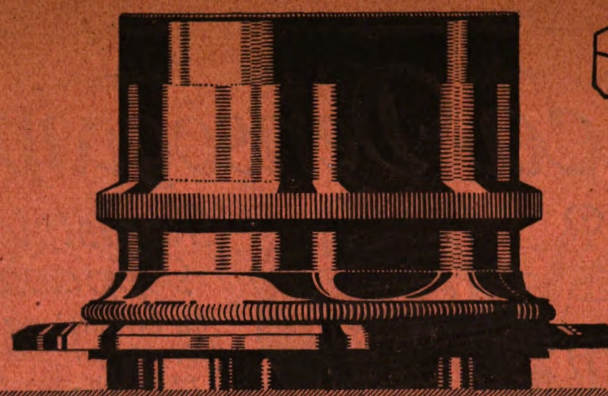
14) Eders Jahrb. f. Phot. 1895, 279.

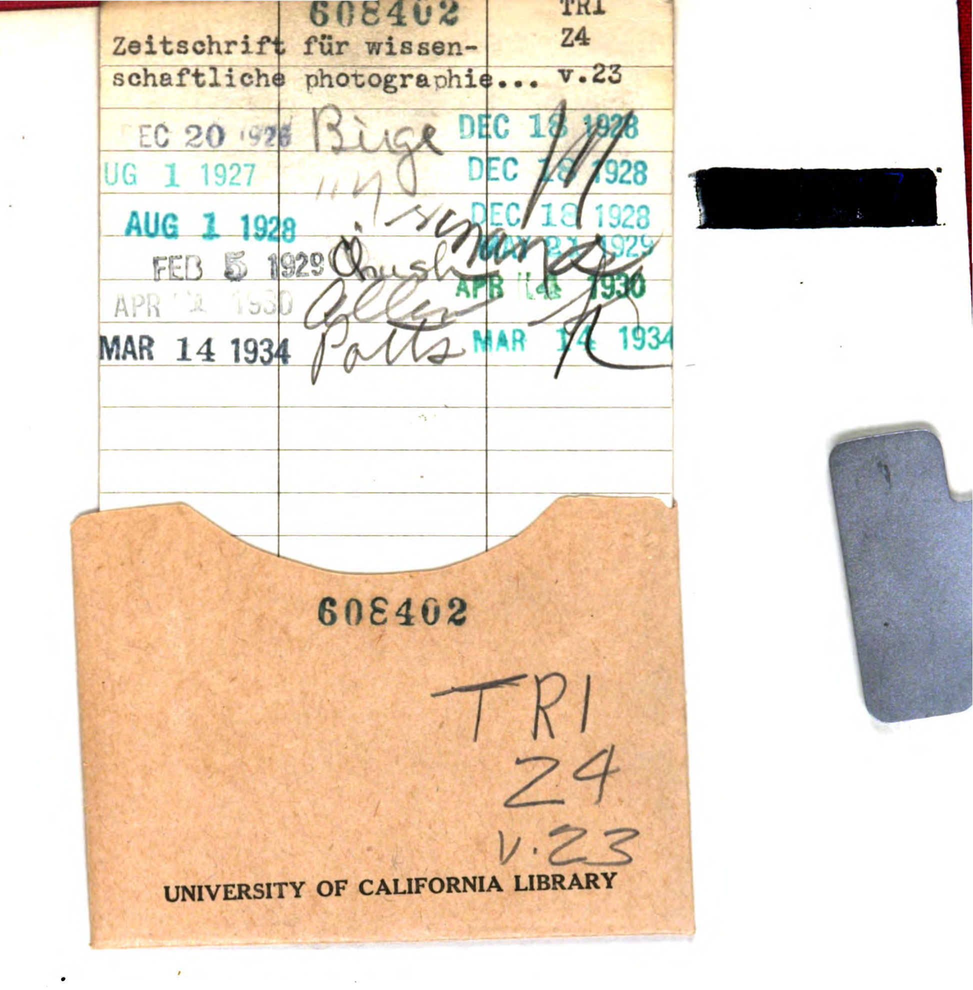
15) Eders Jahrb. f. Phot. 1887, 314.

Eingegangen am 27. Juni 1925.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Gießen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.




608402
Zeitschrift für wissen-
schaftliche photographie...
TRI
Z4
v.23
608402
TRI
Z4
v.23
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

